



## Autour de la réduction de la phosphinine.

Audrey Moores

### ► To cite this version:

Audrey Moores. Autour de la réduction de la phosphinine.. Chimie analytique. Ecole Polytechnique X, 2005. Français. NNT: . pastel-00001916

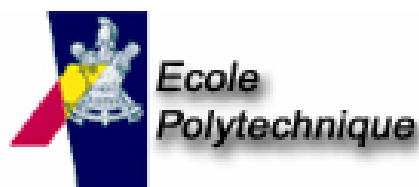
**HAL Id: pastel-00001916**

**<https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00001916>**

Submitted on 28 Jul 2010

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Palaiseau

THESE

Présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'ECOLE POLYTECHNIQUE

Spécialité : Chimie

par

Audrey MOORES

## AUTOUR DE LA REDUCTION DE LA PHOSPHININE

Soutenue le 22 septembre 2005 devant la commission d'examen composée de :

<b>Didier ASTRUC</b>	Professeur à l'Université Bordeaux I	Président
<b>Didier BOURISSOU</b>	Chargé de recherche (Toulouse)	Rapporteur
<b>Eric CLOT</b>	Chargé de recherche (Montpellier)	Rapporteur
<b>Clément SANCHEZ</b>	Directeur de recherche (Paris VI)	
<b>Louis RICARD</b>	Directeur de recherche (Palaiseau)	
<b>Pascal LE FLOCH</b>	Directeur de recherche (Palaiseau)	



*A Mamy*

*A Paul*





# Table des matières

<b>Remerciements</b>	7
<b>Liste des abréviations utilisées</b>	9
<b>Collaboration et avertissements</b>	10
<b>Avant-propos</b>	11
 <b>Chapitre 1 : la chimie des phosphinines</b>	 12
A. Synthèse et fonctionnalisation des phosphinines.	13
1) A partir des sels de pyrilium	13
2) Réactions d'extension de cycle	14
3) Réactions de cycloaddition	14
4) A partir de la diazaphosphinine	16
B. Etude des propriétés de la phosphinine	17
1) Configuration électronique de la phosphinine	18
2) Etude du comportement de la phosphinine en réduction	19
3) Etude de l'hybridation du phosphore dans la phosphinine	20
4) Aromaticité	25
5) Réactivité de la phosphinine	27
C. Références bibliographiques	28
 <b>Chapitre 2 : Autour de la réduction électronique d'édifices organiques et organométalliques contenant des phosphinines.</b>	 31
A. L'interaction liante à un électron	32
1) Introduction bibliographique : la liaison à un électron	32
2) Introduction bibliographique : les interactions électroniques à plus de 2 centres en chimie du groupe principal	37
3) Etude de systèmes à deux unités phosphinines peu contraints : la bis et la mono-phosphinine	40
i. Synthèse des composés étudiés	40
ii. Etude RPE de la bisphosphinine <b>II-3.</b>	41
iii. Etude RPE de la mono-phosphinine <b>II-4.</b>	45
4) Etude de la réduction d'un macrocyle à trois entités phosphinines : <b>II-6</b>	48
5) Synthèse de cyclo et de pyridino-phanes et étude de leur comportement en réduction	50
i. Synthèse du pyridinophane <b>II-15</b>	50
ii. Etude de la réduction du macrocycle de pyridine <b>II-15.</b>	53
iii. Synthèse de cyclophanes silylés	54
iv. Etude de la réduction du macrocycle <b>II-12</b>	57

B.	Les complexes réduits de ligands comportant un phosphore $sp^2$	67
1)	Les complexes réduits à base de (2,2')biphosphinines	67
i.	Etude énergétiques des conformations possibles pour les complexes $[M(II-26)_2]^q$	69
ii.	Analyse orbitale des complexes de conformations plan carré et tétraèdre	73
iii.	Le rôle du contre cation dans le complexe de ruthénium	77
2)	Complexes neutres et diréduits de diphosphabutadiènes.	79
i.	Introduction bibliographique : les (1,2)-dihydrophosphétènes comme (1,4)-diphosphabutadiènes "masqués".	80
ii.	Synthèse de complexes dianioniques du fer et du ruthénium	82
iii.	Synthèse de complexes distannés neutres du fer et du ruthénium	84
C.	Conclusions et perspectives	86
D.	Références bibliographiques	88

### Chapitre 3 : Attaque nucléophile sur la phosphinine : Etude des anions $\lambda^4$ de phosphinine, complexation et réactivité.

A.	Introduction : pourquoi une attaque nucléophile de la phosphinine ?	91
1)	Chimie de coordination de la phosphinine	91
2)	Synthèse des anions de phosphinine	92
3)	Chimie de coordination des anions de phosphinine.	93
B.	Synthèse et étude des anions $\lambda^4$ de phosphinine	96
1)	Synthèse et caractérisation RMN des anions de phosphinine.	96
2)	Etude des structures RX des anions	97
3)	Etude théorique	101
C.	Synthèse de complexes $\eta^5$ d'anions de phosphinine : application en hydroformylation des alcènes.	104
1)	Introduction bibliographique : le ligand phosphinine en catalyse d'hydroformylation	104
2)	Synthèse de complexes $\eta^5$ de rhodium(I)	105
3)	Activité en catalyse des complexes $\eta^5$ de rhodium(I)	107
D.	Synthèse d'un complexe $\eta^2$ d'anion de phosphinine, étude expérimentale et théorique de sa fluxionalité.	110
1)	Synthèse de complexes $\eta^2$ de Pd(II) et de Pt(II).	110
2)	Etude expérimentale du phénomène de fluxionalité dans les complexes <b>III-10</b> et <b>III-12</b>	114
3)	Etude théorique des complexes <b>III-10</b> et <b>III-12</b>	115

E.	Synthèse du premier cation phosphininium. Synthèse de sulfure de phosphinine. Etude théorique de ces espèces, aromaticité et réactivité en tant que diène dans les réactions de Diels-Alder.	118
1)	Introduction bibliographique : le cation phosphininium et le sulfure de phosphinine comme intermédiaires réactionnels.	120
2)	Synthèse du premier cation phosphininium et réactivité.	120
3)	Caractérisation des premiers sulfures de phosphinine et réactivité.	123
4)	Etude théorique de l'état d'hybridation du phosphore et de l'aromaticité dans les cations phosphininium et les sulfures de phosphinines.	125
5)	Etude théorique de la réactivité en tant que diène de Diels Alder des cations phosphininium et des sulfures de phosphinines.	130
F.	Conclusions et perspectives	133
G.	Références bibliographiques	134

#### **Chapitre 4 : Réduction d'un précurseur d'or en présence de phosphinines : première synthèse de nanoparticules d'or stabilisées par des dérivés de phosphores $sp^2$ et quelques applications.**

A.	Introduction : les nanoparticules d'or, synthèse, applications et propriétés d'absorption optique. Méthodes de synthèses de substrats inorganiques de mésoporosité contrôlée	139
1)	Synthèse de nanoparticules d'or	140
2)	La catalyse avec des nanoparticules d'or	141
3)	Les propriétés optiques des nanoparticules d'or	142
4)	Méthode de synthèse de substrats inorganiques de mésoporosité contrôlée.	146
B.	Synthèse de nanoparticules d'or stabilisées par des phosphinines : immobilisation sur billes inorganiques mésoporeuses (Silice/Titane)	148
1)	Synthèse de nanoparticules stabilisées par des phosphinines.	148
2)	Propriétés des nanoparticules stabilisées par des phosphinines	150
3)	Analyse infra rouge de la phosphinine libre ou coordonnée sur une nanoparticule	151
4)	Immobilisation sur billes inorganiques mésoporeuses (Silice/Titane)	153
C.	Etude des réactions de substitution de ligands à la surface des nanoparticules. Immobilisation sur films mésoporeux et application pour la détection de petits thiols et de petites phosphines.	154
1)	Les réactions d'échange de ligands en solution : thiols, phosphines et disulfures	154
2)	La position du pic plasmon en fonction des propriétés des ligands sur les nanoparticules.	155
3)	Caractérisation des nanoparticules par microscopie TEM.	157

4)	Application des nanoparticules stabilisées par les phosphinines à la détection de thiols et de phosphines.	159
D.	Etude des réactions de substitution partielle de ligands à la surface des nanoparticules. Synthèse de nanoparticules de type Janus. Etude des phénomènes de ségrégation de phase à la surface des nanoparticules.	164
1)	Introduction bibliographique : les particules ou macromolécules de type tête de Janus	164
2)	Expériences d'échange partiel de ligands à la surface des nanoparticules et propriétés d'auto-organisation des nanoparticules Janus.	168
3)	Des nanoparticules d'or au caractère Janus permanent : une preuve locale de la ségrégation de phase des ligands.	170
4)	Des nanoparticules d'or au caractère Janus permanent : propriétés optiques en solution et preuve macroscopique de la ségrégation de phase.	172
5)	Immobilisation directionnelle de nanoparticules Janus.	176
E.	Conclusions et perspectives	182
F.	Références bibliographiques	185
<b>Chapitre 5 : Conclusions et perspectives</b>		<b>188</b>
<b>Chapitre 6 : Partie expérimentale</b>		<b>192</b>
<b>Annexes</b>		<b>237</b>

## Remerciements

Avant toute chose, je tiens à remercier les membres de mon jury, son président Didier Astruc, les rapporteurs, Didier Bourissou et Eric Clot, et Clément Sanchez pour avoir accepté d'évaluer le travail présenté dans ce manuscrit. La bienveillance de leurs conseils, la pertinence de leurs remarques ainsi que la chaleur de leurs encouragements m'ont été d'un grand secours.

Si, pour résumer la part scientifique d'une thèse on dispose de plusieurs centaines de pages, il n'y a à guère qu'une simple feuille que l'on consacre traditionnellement à la part humaine de cette période très riche. Je serai donc concise, bien que mon cœur voudrait s'étendre plus ici.

A Pascal Le Floch, mon directeur de thèse, je suis redevable d'une grande part de ce que j'ai appris en chimie. Il m'a communiqué sa passion de la science, son désir d'apprendre et surtout il a su m'épauler dans les moments plus troubles. Je lui adresse mes remerciements sincères et chaleureux. Nicolas Mézailles m'a ouvert les portes du laboratoire, m'a encadrée et formée à son métier de chercheur. Je voudrais lui dire merci et souhaiter bon vent à sa petite famille. Si bien sur il me faut dire à Louis Ricard ma gratitude pour avoir résolu les structures cristallographiques (y compris les plus coriaces) de ma thèse, je voudrais souligner que je n'oublierai pas son humour canadien et nos heures passées à la découverte du monde merveilleux du logiciel libre. Je remercie Yves Jean, "grand maître" du calcul théorique, pour m'avoir enseigné son art avec patience et passion et m'avoir communiqué son goût pour les tapas. Enfin, je voudrais saluer François Mathey, président du laboratoire lors de mon arrivée, pour m'avoir accueillie dans son équipe.

Les collaborations qui émaillent ce travail m'ont donné l'occasion de me frotter à de nouveaux environnements. Agusti Lledos m'a ouvert les portes de sa sympathique équipe spécialiste de calculs à Barcelone ; merci à lui et aussi à Felui Maseras, Maria, David, Xavier (x2), Olivier et les autres... Les études théoriques ont également permis une collaboration avec Isabelle Demachy et Hadrien Perron d'Orsay, je les salue pour leur compétence et leur gentillesse. La RPE de ce travail a été effectuée dans l'équipe de Michel Geoffroy à Genève. Je lui sais gré de sa patience et de son dévouement et je salue son équipe : Cosmina, Laurent, Frédéric, Théo et Pascal. Enfin, je voudrais remercier chaleureusement Clément Sanchez, qui m'a accueillie à bras ouverts dans son laboratoire de Chimie de la Matière Condensée à Jussieu, et toute son équipe, Aurélie, Béa, Yoshi et les "3 Boulets", David, Cédric et Lio', que j'aurais grand plaisir à recroiser dans un pub un jour. Un petit coucou amical aussi à Fabienne Warmont, la reine du TEM.

Le laboratoire DCPH est un merveilleux cadre de travail, pour son dynamisme et sa sympathique ambiance. Je voudrais remercier particulièrement les vénérables, dont François Nief, Martine, Yves et Jean-Michel, Nicole, Bernard et Eliane, François Mercier, Hoa et Duncan pour l'aide et les conseils prodigués et les anciens, le grand Mo, Vanessa, Pat' Toull', Eric et Fix, pour m'avoir accueillie et "transmis la flamme". A Johan, le plus grand bidouilleur que je connaisse, je fais de gros bisous pour le remercier, entre autres, d'avoir offert un tour de roller à ma Titine. J'embrasse aussi les contemporains, Claire, Thibault, Olivier, Nicolas, Yves, Guillaume, Mark, Marek et Jeanne-Laure, avec

une mention spéciale pour Marjolaine, compagne d'opéra et Leïla, compagne de covoiturage. Christian Defieber, Daniel Fischer et Claire Vilain méritent des remerciements particuliers pour avoir accepté de travailler à mes côtés. Merci aussi à Lauriane de PMC, Holger, William, Bruno Palpant et Yves Borensztein pour les discussions et les petits coups de main. J'adresse un remerciement particulier à Lorenzo, Benoît et Olga pour l'aide qu'ils m'ont prodiguée dans le choix des citations qui jalonnent ce manuscrit. Enfin je remercie Magali pour nos grandes expéditions de traque des perdrix sous la pluie du plateau !

Et puis, parce qu'une thèse ne se joue pas que dans les Schlenks ou les dip-coaters, je tiens à remercier ma famille pour son soutien et ses encouragements. En particulier, je voudrais dire merci à ma grand-mère de m'avoir transmis sa grande curiosité et son amour de la chose scientifique. Sans elle je n'aurais certainement pas poursuivi un tel dessein. A Paul, je voudrais exprimer ma gratitude pour l'amour et la patience dont il m'a gratifiée pendant ces trois années. Je lui dois force et courage dans les moments de doute qui émaillent la vie de tout chercheur.

Enfin, je voudrais clore ces remerciements avec mon cher et grand ami Frédéric à qui je dois bien plus qu'un pan entier de ma thèse. A lui je voudrais dédier les blancs et les pauses, les respirations et les soupirs du manuscrit qui suit. Qu'il en dispose à sa guise, je lui fais toute confiance.

## Liste des abréviations utilisées

### Général :

THF	Tétrahydrofurane
DME	(1,2)dimethoxyéthane
COD	(1,4)cyclooctadiène
[2.2.2]	Kryptofix® 222 (cryptant)
[2.2.1]	Kryptofix® 221 (cryptant)
18-C-6	18-Crown-6, (1,4,7,10,13,16)-hexaoxacyclooctadecane (cryptant)

Me	Méthyle
Et	Ethyle
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -butyle
Bu	<i>neo</i> -Butyle
Ph	Phényle
Ar	Aryle
Cp	Cyclopentadiényle
TMS	Triméthylsilyle
Mes	Mésityle
Mes*	(2,4,6)-tri- <i>t</i> -butyl-mésityle
dppe	(1,2)-bis(diphenylphosphino)ethane

s	singulet
d	doublet
t	triplet
q	quadruplet
m	multiplet
dd	doublet de doublets
dt	doublet de triplets...

### Calculs :

DFT	Density Functional Theory
HF	Hartree-Fock
MP2	Möller-Plesset à l'ordre 2
OA/OM	Orbitale atomique/moléculaire
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
SOMO	Single Occupied Molecular Orbital
NICS	Nuclear Independant Chemical Shift
NBO	Natural Bond Orbitals
ASE	Aromatic Stabilisation Energy
BSSE	Basis Set Decomposition Error
ZPE	Zero Point Energy
PC/Td	Plan Carré/Tétraèdre
QM/MM	Méthodes mixtes combinant mécanique quantique et mécanique moléculaire
IMMOM	Méthode QM/MM développée par Maseras et Morokuma

### Spectroscopies et microscopies :

RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RPE	Résonance Paramagnétique Electronique (G = Gauss)
ENDOR	Electron Nuclear Double Resonance
GISAX	Grazing Angle Small Angle X-ray scattering
FT-IR	Infra Rouge par transformée de Fourier
TEM	Transmission Electronic Microscopy
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
XRD	X-ray Diffraction

### Matériaux :

NP	Nanoparticule
EISA	Evaporation Induced Self Assembly
ITO	Indium Tin Oxide : oxyde d'indium dopé à l'étain, matériau transparent et conducteur
SAM	Self Assembled Monolayers : monocouches organiques déposées sur film métallique



## Collaborations

Certains parmi les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés dans le cadre d'une collaboration avec d'autres laboratoires. Au fil du texte, les résultats obtenus dans ce cadre seront marqués d'un signe distinctif. Voici la liste des laboratoires :

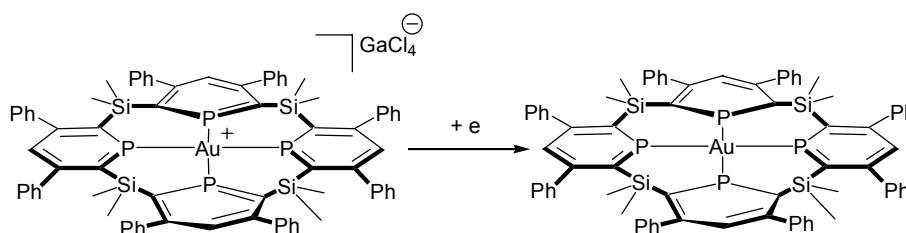
- Laboratoire du Prof. Michel Geoffroy, Département de Chimie-Physique, Université de Genève, Suisse : RPE de composés phosphorés. ♣
- Laboratoire du Prof. Agustí Lledós, Universitat Autònoma de Barcelona, Espagne : calcul théorique, en particulier utilisant des méthodes mixtes QM/MM. ♦
- Laboratoire du Prof. Clément Sanchez, Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée, Université Pierre et Marie Curie, 4, pl. Jussieu, 75005 Paris. ♥

## Avertissement

Notre but a été de rendre les différents chapitres de cette thèse aussi indépendants que possible. Les références bibliographiques sont donc données par chapitre et rassemblées à la fin de chacun d'eux. Les composés sont également numérotés de façon autonome d'un chapitre à l'autre. Les composés expérimentaux sont numérotés en chiffres arabes, tandis que les modèles théoriques le sont en chiffres romains. Pour les groupes de symétrie, la convention française a été choisie, à savoir  $D_{2h}$ ,  $C_{3v}$ ,  $O_h$ ... Enfin les décomptes électroniques dans les complexes sont effectués avec la convention ionique (un ligand X est donneur à deux électrons).

## Avant-propos

La phosphinine, hétérocycle aromatique monophosphoré à six chaînons également appelé phosphabenzène, est, depuis près de quatre décennies maintenant, au cœur d'une chimie riche à la croisée des chemins de la synthèse, de la coordination, de la catalyse et de la chimie physique. Parmi ses lettres de noblesse nous voudrions rappeler ici un résultat récent obtenu au laboratoire. Un complexe d'or (I) coordonné par un macrocycle comportant quatre entités phosphinine a été synthétisé. Ainsi encapsulé, le centre métallique peut être réduit à un électron et fournit un complexe formellement d'or(0) caractérisé en RPE à 0°C. L'or (0) moléculaire n'étant guère stable au-delà de 77 K en matrice de CO, cette découverte en soi constituait une réelle avancée. <sup>[1]</sup>



Ce résultat est caractéristique des propriétés de la phosphinine : en effet, l'or(0) moléculaire est résolument instable et si un tel composé a pu être isolé c'est bien parce que la phosphinine, disposant d'une orbitale vacante très accessible, montre une capacité hors pair à accepter de la densité électronique. Les raisons, les aspects et les conséquences de ces propriétés seront développés dans l'introduction, mais on peut d'ores et déjà dire, pour fixer les idées, que la phosphinine peut être vue comme un analogue de carbonyle en chimie de coordination. <sup>[2]</sup> Elle est également beaucoup plus facile à réduire que son équivalent azoté la pyridine. Partant de ce constat simple, il nous a semblé intéressant d'exploiter le comportement général de la phosphinine vis-à-vis de la réduction, au sens le plus large du terme, c'est à dire apport d'électrons certes, mais aussi apport d'un groupement fonctionnel lui-même riche, par exemple par attaque nucléophile. Cette ligne directrice ne nous a pas empêchés d'aller *flirter* par moments avec quelques molécules autres que la phosphinine, comme des diphosphabutadiènes voire même des composés non-phosphorés, lorsqu'il nous a semblé pertinent de le faire. Nous tenterons à chaque fois que cela a été le cas de justifier ces *infidélités* en montrant soit comment elles sont suggérées par les résultats obtenus sur la phosphinine, soit comment elles offrent une perspective nouvelle sur la phosphinine elle-même. Nous avons donc orienté le travail doctoral présenté ici suivant trois axes directeurs : la réduction électronique d'entités phosphinine, l'addition nucléophile sur la phosphinine et l'utilisation de la phosphinine comme ligand pour des nanoparticules d'or. Nous avons veillé à ce que, dans la mesure du possible, les trois chapitres centraux de ce manuscrit puissent être lus indépendamment. Ces trois idées constituent le squelette de ce manuscrit, squelette qui n'empêchera pas de diverger quelques fois, vers un peu de chimie organique ou vers une étude théorique du concept d'aromaticité. Mais ne dit-on pas que les plus belles ballades passent par des chemins de traverse ?

[1] N. Mézailles, N. Avarvari, N. Maigrot, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, L. Cataldo, T. Berclaz, M. Geoffroy, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **1999**, *38*, 3194-3197.

[2] N. Mézailles, F. Mathey, P. Le Floch, in *Prog. Inorg. Chem.*, Vol. 49, John Wiley and Sons, New York, **2001**, p. 455.



# **Chapitre I : Introduction à la chimie des phosphinines**

*E la testa del barone pensava che dove falliva Dio poteva farcela la scienza  
Et la tête du baron pensait que là où Dieu faillait, la science pouvait quelque chose  
Oceano Mare, Alessandro Baricco*



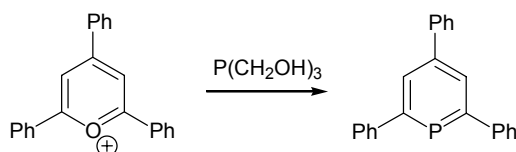
Nous commencerons par introduire ici quelques rappels sur la chimie des phosphinines. Après l'évocation des différentes méthodes de synthèse et de fonctionnalisation, nous aborderons les propriétés de ces hétérocycles.

## A. Synthèse et fonctionnalisation des phosphinines.

Depuis 1966 et sa première synthèse, l'intérêt des chimistes du phosphore pour la phosphinine ne s'est pas démenti et de nombreuses méthodes de synthèse et de fonctionnalisation ont été développées. Le but de ce paragraphe n'est pas d'en faire un exposé exhaustif, plusieurs revues sur le sujet étant disponibles.<sup>[1, 2, 3, 4, 5]</sup> Nous nous bornerons à présenter les principales synthèses.

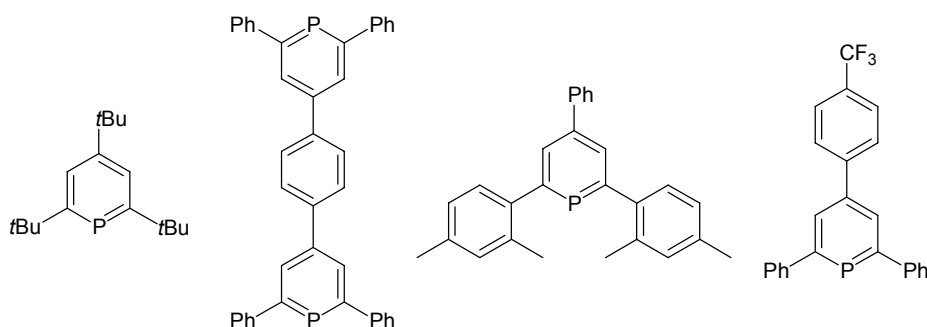
### 1) A partir des sels de pyrilium

C'est donc Märkl qui ouvre le bal en 1966. Il propose une synthèse basée sur l'échange O<sup>+</sup>/P à partir d'un sel de pyrilium.<sup>[6]</sup> Le phosphore est amené par un fragment PH<sub>3</sub> généré in situ à partir de P(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>,<sup>[6, 7]</sup> P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,<sup>[8]</sup> PH<sub>4</sub>I.<sup>[9]</sup>



**Schéma 1-1 :** Première synthèse de phosphinine à partir de sels de pyrilium.

Cette méthode donne accès à une série d'hétérocycles fonctionnalisés en  $\alpha$ ,  $\gamma$  et  $\varepsilon$  par des groupements alkyles<sup>[10]</sup> ou aryles.<sup>[11]</sup> Cette synthèse est encore utilisée par plusieurs groupes dont celui de Breit pour fournir des ligands encombrés appliqués à la catalyse d'hydroformylation.<sup>[12, 13]</sup>

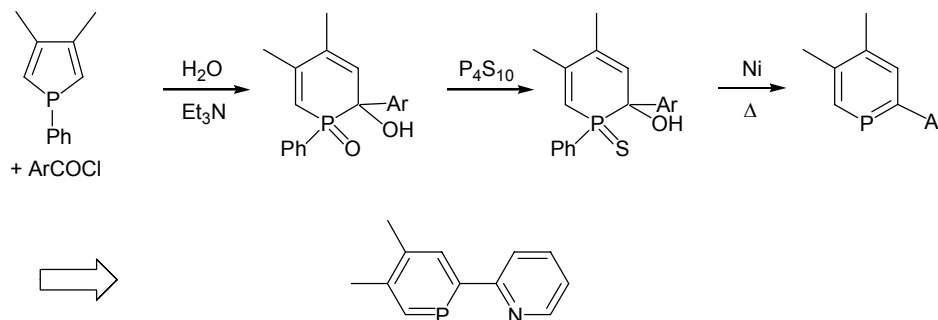


**Schéma 1-2 :** Phosphinines synthétisées par la méthode de Märkl. Les deux molécules de droite se sont révélées être de bons ligands pour la catalyse d'hydroformylation des alcènes au rhodium.

Les limitations de cette voie résident dans des possibilités de fonctionnalisation relativement limitées. En effet, elle est tributaire en la matière de la chimie des sels de pyrilium précurseurs et les conditions de l'échange interdisent la présence de certains groupements.

## 2) Réactions d'extension de cycle

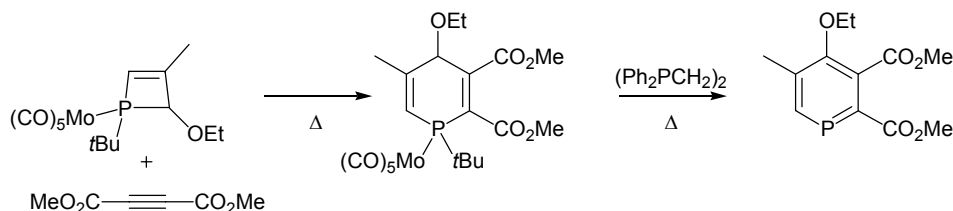
Des réactions d'extension de cycle sont également connues. A partir d'un hétérocycle phosphoré à cinq chaînons (le phosphole), le cycle est étendu par insertion d'un carbénoïde généré *in situ* par l'action d'une base sur un chlorure d'aryle.<sup>[14, 15]</sup> Cette méthode a ouvert la voie à la (2,3,6)-triphenylphosphinine (à partir du (1,2,5)-triphenylphosphole) et à l'analogue mixte de la (2,2')-bipyridine, la 2-pyridylphosphinine (schéma 1-3).<sup>[16, 17]</sup>



**Schéma 1-3 :** Méthode de synthèse de phosphinine par extension de cycle.

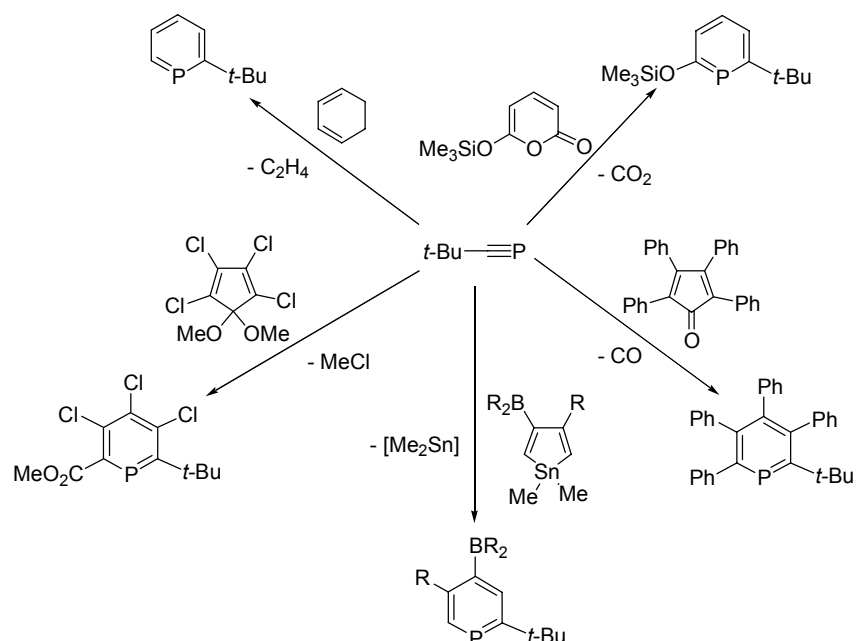
## 3) Réactions de cycloaddition

Un certain nombre de réactions de cycloaddition ont été développées. Les précurseurs phosphorés sont alors des (1,4)-dihydrophosphètes, formes masquées de (1,3)-phosphabutadiènes (qui réagissent avec des alcynes activés), ou bien des phosphaalcyne ou phosphalcènes qui jouent le rôle de diénophile. La première voie, illustrée par l'exemple du schéma 1-4, reste assez limitée, du fait du manque de choix permis pour l'alcyne de départ.<sup>[18]</sup>



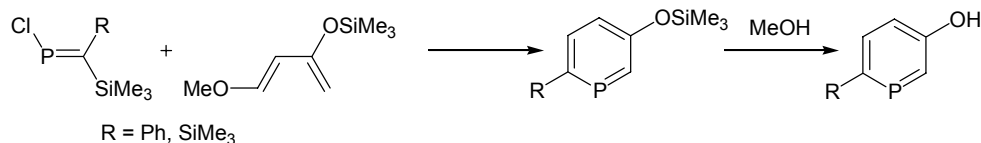
**Schéma 1-4 :** Synthèse de phosphinine par cycloaddition sur un (1,4)-dihydrophosphétène. La seconde étape est une décomplexation conjointe à une élimination d'isobutane.

La seconde est plus versatile. Le schéma 1-5 présente un florilège des possibilités offertes par le *t*-butylphosphaéthylène. Les réactions procèdent toujours par cycloaddition du synthon phosphoré avant rétrocycloaddition pour éliminer une petite molécule organique, souvent volatile, pour déplacer la réaction.<sup>[19-22]</sup>



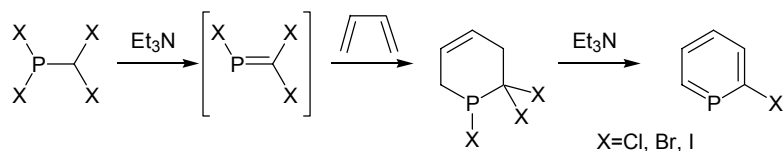
**Schéma 1-5 :** Synthèse de phosphinines à partir du synthon t-butylphosphaéthyne.

Les phosphaalcènes peuvent être également employés. Leur usage réclame qu'ils possèdent un bon groupe partant pour permettre l'aromatisation de la phosphinine *in fine*. Par exemple, les 1-chloro-2-(triméthylsilyl)phosphaalcènes ouvrent la voie à des 3-hydroxyphosphinines (schéma 1-6).<sup>[20]</sup>



**Schéma 1-6 :** Synthèse de 3-hydroxyphosphinines par cycloaddition.

Le phosphaalcène peut également être généré *in situ*, par exemple à partir de (1,1,2,2)-tétrahalogénophosphaéthane traité avec une base. La cycloaddition du trihalogénophosphaéthène résultant avec le (1,3)-butadiène fournit, après réaromatisation, une halogénophosphinine avec des rendements globaux de l'ordre de 60%.

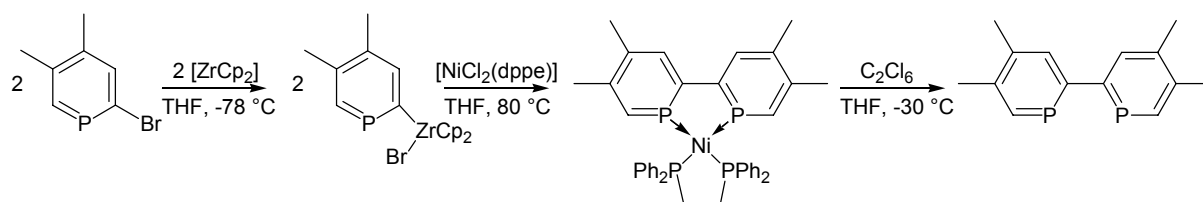


**Schéma 1-7 :** Synthèse de la 2-halogénophosphinine.

Le composé en version bromée est un composé particulièrement intéressant puisqu'il sert de synthon pour l'accès à des molécules comme les bidentes phosphinine/phosphine,<sup>[23]</sup> phosphinine/phosphole<sup>[24]</sup>... mais surtout pour la synthèse de la (2,2')-biphosphinine par couplage. Il existe plusieurs synthèses de cette molécule, la plus souple procède de la façon suivante : après insertion d'un fragment dicyclopentadiénylzirconium dans la liaison halogène-carbone puis couplage en présence d'un complexe de nickel et enfin décomplexation du ligand, on obtient la biphosphinine avec un



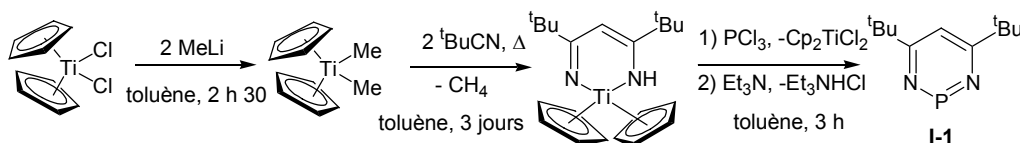
rendement moyen de 40%.<sup>[25]</sup> Une seconde synthèse de cette molécule est décrite dans le paragraphe III-E-1.



**Schéma 1-8 :** Synthèse de la biphosphinine à partir d'une bromo phosphinine.

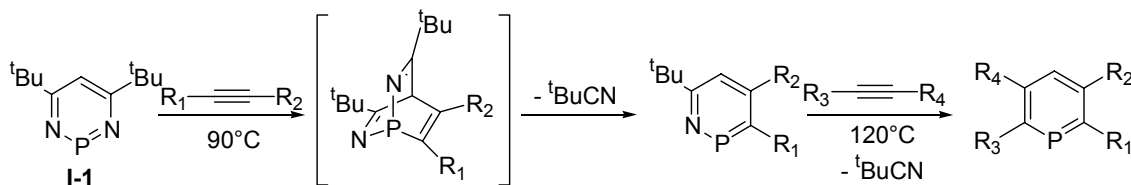
#### 4) A partir de la diazaphosphinine

La méthode la plus récente de synthèse des phosphinines, et sans doute la plus versatile, est basée sur la réactivité des (1,3,2)-diazaphosphinines en tant que diène de Diels Alder. Développée au laboratoire en 1996, cette méthode a fourni la plus grande partie de la matière première du travail de thèse présenté plus loin.<sup>[26, 27, 28]</sup> Elle permet de préparer des phosphinines polyfonctionnalisées à partir d'alcynes fonctionnels. Elle exploite la réactivité du complexe diméthyl-titanocène qui génère *in situ* le réactif de Tebbe par élimination de méthane. En présence de *t*-butylnitrile, ce dernier subit deux cycloadditions successives pour donner un diaza-titanacycle. Une réaction de transmétallation avec  $\text{PCl}_3$ , en présence d'une base pour favoriser la réaromatisation fournit la (1,3,2)-diazaphosphinine **I-1**.



**Schéma 1-9 :** Synthèse de la (1,3,2)-diazaphosphinine **I-1**.

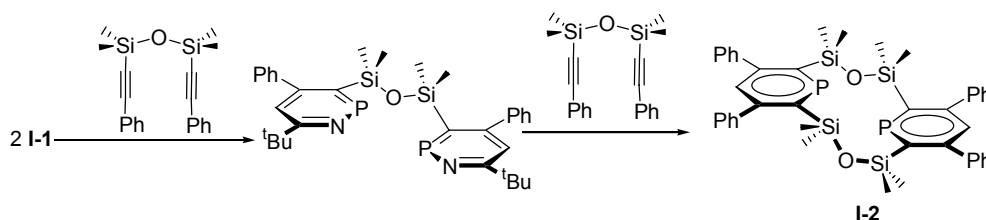
La réactivité de la (1,3,2)-diazaphosphinine **I-1** vis à vis des acétyléniques en fait un remarquable précurseur de phosphinines polyfonctionnelles. Le processus de formation de ces hétérocycles fait intervenir une cycloaddition [4+2] des diazaphosphinines avec les acétyléniques suivie d'une élimination de *t*-butylnitrile (retro Diels-Alder).



**Schéma 1-10 :** Synthèse des phosphinines (2,3,5,6)-tétrafonctionnalisées à partir de **I-1**.

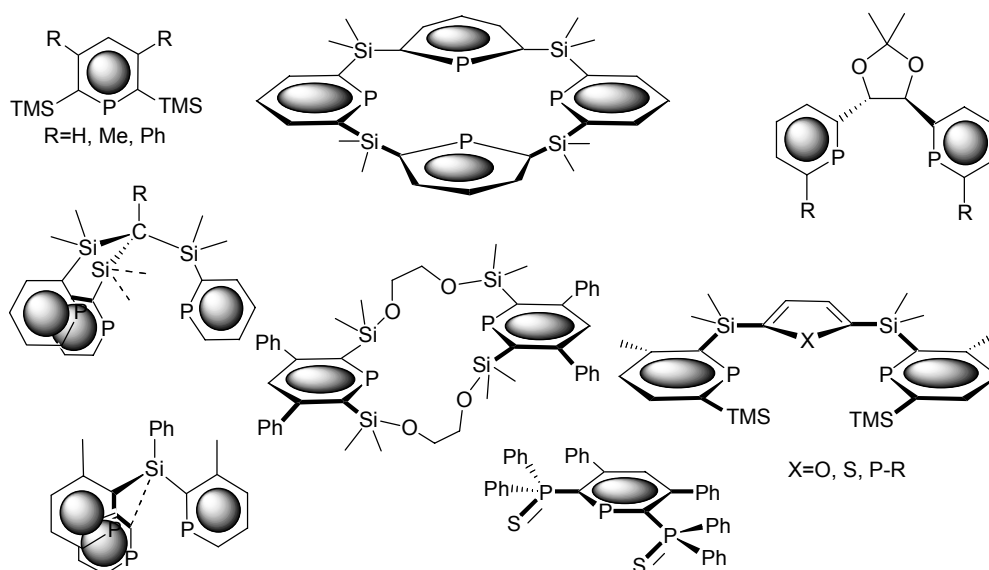
Le Floch *et al.* ont montré que cette approche est très efficace pour construire des structures sophistiquées tels que les cycles (2,3,5,6)-tétrafonctionnalisés,<sup>[28, 29]</sup> les bis- et trisphosphinines ainsi que les macrocycles à base d'unités phosphinines.<sup>[30, 31]</sup> Ces travaux ont également permis de démontrer que les alcynes silylés réagissaient de façon régiosélective, la fonction silyle se plaçant toujours en position  $\alpha$  du phosphore dans la molécule finale. Cette préférence est aisément

rationalisée par le caractère "dipôle 1,4" de la diazaphosphinine. Ces propriétés sont illustrées par la synthèse du sila-calix 2 de phosphinine **I-2** publiée en 2001.<sup>[32]</sup> Deux équivalents de diazaphosphinine **I-1** réagissent avec un diyne pour donner une bismonoazaphosphinine. Celle-ci est traitée avec un autre équivalent de diyne dans des conditions diluées afin de favoriser la macrocyclisation par rapport à la polymérisation.



**Schéma 1-11** : Schéma de synthèse du calix 2 **I-2**.

Cette voie de synthèse est très souple puisqu'elle permet l'usage de nombreux alcynes comme produits de départ. Elle a permis l'accès aux bis/tridendes et autres macrocycles présentés dans le schéma 1-12. Parmi les inconvénients de cette synthèse, il est à noter l'impossibilité de fonctionnaliser l'hétérocycle en  $\gamma$  et le fait qu'un certain nombre d'alcynes ne s'additionne pas de façon parfaitement régiosélective (par exemple le phénylacétylène) et conduit à des mélanges ou induit la régiosélectivité inverse à celle souhaitée (comme  $\alpha$ -éthynylpyridine, qui ne permet pas l'accès à la 2-pyridylphosphinine).



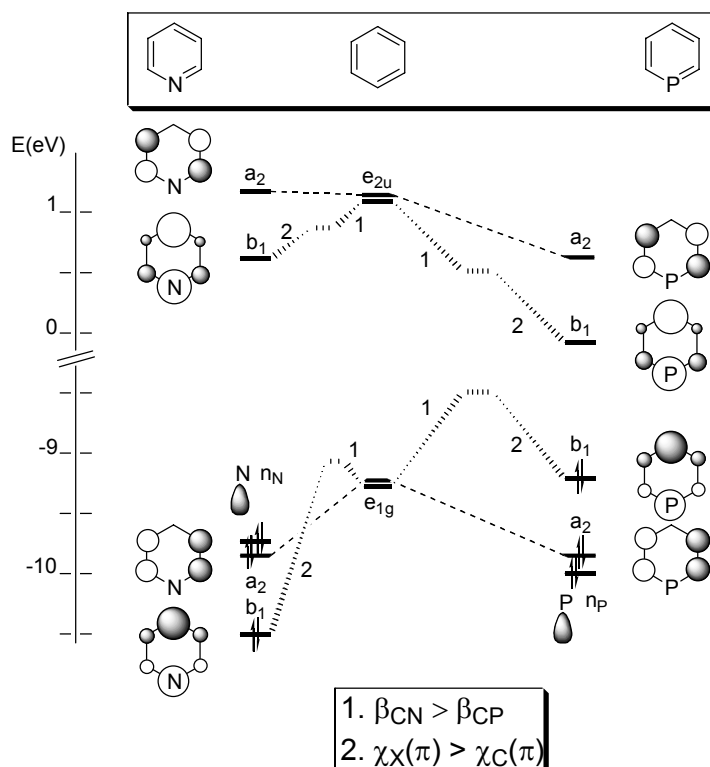
**Schéma 1-12** : Florilège de phosphinines dont l'accès a été permis par la méthode de la (1,3,2)-diazaphosphinine.

## B. Etude des propriétés de la phosphinine

L'étude du groupe principal nous enseigne qu'il faut se méfier des analogies hâtives entre atomes différant d'un numéro de ligne. Le passage de la deuxième à la troisième ligne en particulier induit de profondes modifications des propriétés des atomes concernés. Par exemple, la capacité des éléments lourds à pratiquer l'hypervalence est bien connue et explique les difficultés de l'atome de silicium à conserver sa configuration absolue en solution aqueuse notamment. Il est difficile dans ce cadre d'imaginer ce que serait la chimie du vivant si nous avions des atomes de silicium en lieu et place du carbone. La chiralité ne pourrait pas y jouer le même rôle central... Le phosphore n'échappe évidemment pas à cette règle et les propriétés structurales de la phosphinine se démarquent de celles de la pyridine, son analogue azoté, ou de celles du benzène. Et si, à certains égards, il est pertinent de voir dans le phosphore une "*copie du carbone*",<sup>[2]</sup> pour paraphraser le Prof. Mathey, il serait bien réducteur dans le cas de la phosphinine de stopper là l'analyse.

### 1) Configuration électronique de la phosphinine

La construction des orbitales moléculaires de la phosphinine par perturbation de celles du benzène permet de bien comprendre sa configuration électronique. La même opération est réalisée pour la pyridine<sup>[33]</sup> (schéma 1-13). L'ordre des orbitales a été déterminé par diverses études expérimentales,<sup>[33, 34, 35]</sup> il a été donné de façon définitive par une étude théorique au niveau B3LYP/6-31G\*.<sup>[36]</sup>



**Schéma 1-13 :** Diagramme électronique de la pyridine, de la phosphinine et du benzène.<sup>[5]</sup>

La diminution de symétrie lorsque l'on passe du benzène ( $D_{6h}$ ) aux hétérocycles ( $C_{2v}$ ) conduit à une levée de dégénérescence des orbitales  $\pi$   $e_{2u}$  et  $e_{1g}$ . Deux facteurs sont alors à prendre en compte

pour expliquer l'évolution de ces orbitales. 1) L'intégrale de résonance  $\beta_{CX}$  (X=N, P) qui rend compte de la force de la liaison CX et qui diminue lorsque l'on passe de N à P. 2) L'électronégativité effective de l'hétéroatome ou électronégativité orbitalaire.<sup>[34]</sup> En effet à la définition que Pauling lui donne,<sup>[37]</sup> Michl *et coll.*<sup>[34]</sup> ont préféré utiliser ici l'électronégativité telle qu'elle a été définie par Mulliken, c'est-à-dire comme la demie somme du potentiel d'ionisation et de l'affinité électronique.<sup>[38, 39]</sup> L'électronégativité est alors plutôt vue comme la propriété d'une orbitale dans une molécule que comme une donnée atomique. Dans le cadre de notre étude, nous sommes intéressés par l'électronégativité de l'orbitale  $p_z$  de l'atome de phosphore (considéré comme hybridé  $sp^2$ ), qui traduit son effet inductif. L'électronégativité  $\pi$  du phosphore (6,71) est plus importante que celle du carbone (5,66) et elle est moindre par rapport à l'azote (7,95).<sup>[34]</sup> Dans le diagramme électronique, les orbitales  $b_1$ , qui possèdent un gros coefficient sur l'hétéroélément, sont très affectées par le remplacement du fragment CH par ce dernier : la diminution de l'intégrale de résonance affaiblit les interactions orbitales et donc stabilise les orbitales vides et déstabilise les orbitales occupées. L'effet est accentué pour le phosphore du fait de  $\beta_{CN} > \beta_{CP}$  : c'est l'effet noté 1 sur le schéma 1-13. L'électronégativité, de son côté, stabilise toutes les orbitales des hétérocycles qui possèdent un coefficient sur l'hétéroatome (effet noté 2). En conséquence, l'effet global de ces modifications est une diminution de l'écart HOMO-LUMO dans la phosphinine par rapport à la pyridine. De ce fait, la paire libre du phosphore se trouve reléguée à la position HOMO-2, alors que celle de la pyridine est la HOMO du système. Cette constatation s'explique également par la stabilisation relative de la paire libre du phosphore par rapport à celle de l'azote, stabilisation due au défaut d'hybridation du phosphore dans la phosphinine (effet que nous décrivons plus loin). Ce défaut explique un caractère  $s$  plus marqué de la paire libre et, les orbitales  $s$  étant plus stables que les  $p$ , l'orbitale plonge. Ces différentes données permettent d'appréhender les différences existant entre la pyridine et la phosphinine quant à leurs propriétés coordinantes vis à vis des centres métalliques. La pyridine, avec une paire libre sur l'azote haute en énergie et une LUMO relativement basse, est *un très bon ligand  $\sigma$ -donneur et un assez bon  $\pi$ -accepteur*. La phosphinine, possédant une LUMO beaucoup plus basse en énergie, sera un *excellent ligand  $\pi$ -accepteur mais un moins bon  $\sigma$ -donneur*. La phosphinine sera un bon ligand pour les centres métalliques riches en électrons.





## 2) Etude du comportement de la phosphinine en réduction

Dans la mesure où elles possèdent une LUMO basse en énergie, les phosphinines sont faciles à réduire. Il a été montré que le composé parent est réduit de façon réversible à  $E_{1/2} = -2,27$  V *vs* ESR en monoradical anion.<sup>[40]</sup> A titre de comparaison, le benzène et la pyridine sont réduits à resp.  $E_{1/2} = -3,42$  V *vs* ESR et  $E_{1/2} = -2,70$  V *vs* ESR. L'étude de composés au schéma de substitution plus compliqué est également pertinente. La (2,4,6)-triphényl-phosphinine a ainsi pu être réduite à trois électrons.<sup>[41]</sup> La réduction monoélectronique conduit à une espèce comportant un spin centré sur le phosphore, ce qui est cohérent avec la forme de la LUMO de la phosphinine qui possède un gros

coefficient sur l'hétéroélément. En revanche la triréduction conduit à un spin qui couple avec des atomes de carbone. Là encore le diagramme orbitalaire fournit une explication logique : la LUMO+1 possède un plan nodal qui passe par l'atome de phosphore. Les modifications structurales de la phosphinine dues à la réduction seront étudiées et développées dans le chapitre 2 (II-A).

### 3) Etude de l'hybridation du phosphore dans la phosphinine

Pour étoffer quelque peu notre analyse, nous allons présenter ici les caractéristiques structurales des hétérocycles à six chaînons du groupe 15. Les angles et les longueurs de liaison mettent clairement en évidence les différences existant entre la pyridine et les autres hétérocycles de ce groupe. Ces valeurs ont été obtenues en phase gazeuse par diffraction des électrons et par spectroscopie micro ondes.<sup>[42]</sup>

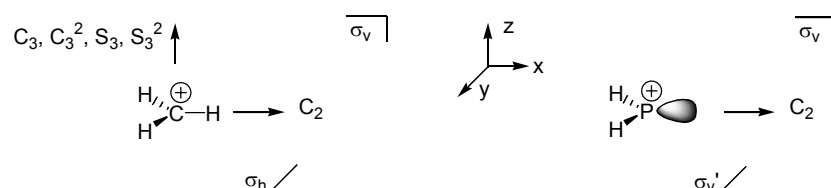
				
longueurs de la liaison C-X (en Å)	1,37	1,73	1,85	2,04
angle interne C-X-C	117°	101°	97°	93°

**Schéma 1-14 :** Quelques paramètres structuraux des hétérobenzènes du groupe 15 (X = N, P, As, Sb)

L'angle interne C-X-C diminue progressivement de 117° pour la pyridine à 93° dans le cas du dérivé de l'antimoine. Cette contraction corrèle avec l'augmentation de la longueur de liaison C-X. Une analyse rapide (et peut-être hâtive) pourrait conduire à conclure que ces deux phénomènes proviennent de la taille plus importante des atomes lourds qui entraîne des liaisons plus longues et donc des angles plus petits du fait de la présence du cycle. Mais les choses ne sont pas si simples, car on pourrait aussi envisager de déformer le cycle en conséquence pour diminuer les effets sur l'angle interne C-X-C. Une explication plus raffinée est fournie couramment pour justifier ces observations ; elle fait appel au concept d'hybridation.<sup>[42, 43]</sup> En effet, une hybridation ns-np efficace, qui entraîne dans le cas présent un angle interne tendant vers les 120° idéaux, est favorisée d'une part par un faible écart énergétique entre les orbitales s et p et d'autre part par le fait que les orbitales s et p ont une extension spatiale comparable. L'aspect énergétique n'est pas crucial ici, puisque les différences entre niveaux d'énergie des orbitales ns et np de la couche de valence diminuent lorsque l'on passe aux éléments plus lourds.<sup>[43]</sup> En revanche, plus un atome est lourd, plus les orbitales de sa couche de valence ont un caractère diffus, ce qui implique que les extensions spatiales des orbitales seront très différentes : les phénomènes d'hybridation sont alors défavorisés pour les hétéroatomes les plus lourds. Il en résulte que dans leur cas la paire libre prend un caractère s plus marqué, tandis que les liaisons deviennent p. Mais, contrairement à ce que l'on trouve parfois dans la littérature,<sup>[42, 44]</sup> cette difficulté à pratiquer l'hybridation pour les atomes lourds ne signifie pas qu'elle est impossible. Nous verrons dans le chapitre 3 (III-E) de ce manuscrit un exemple démontrant le contraire. Or si certains hétérocycles phosphorés présentent des phosphores parfaitement hybridés sp<sup>2</sup> et d'autres pas, il faut

justifier que, pour des raisons de symétrie, la phosphinine a le "droit" de mal hybrider son hétéroélément. La présence de la paire libre de l'élément dans le plan du cycle est le point clef de ce problème. Nous allons donc faire un petit détour par la théorie des groupes pour justifier la possibilité donnée à l'atome de phosphore de ne pas pratiquer une parfaite hybridation  $sp^2$  et mieux comprendre quelles sont les orbitales qui participent à ce phénomène.

Soient deux molécules modèles :  $CH_3^+$  et  $PH_2^+$ . Ces deux molécules appartiennent à deux groupes de symétrie différents,  $D_{3h}$  pour la première,  $C_{2v}$  (comme la molécule d'eau) pour la seconde. Les opérateurs de symétrie de ces molécules sont présentés sur le schéma 1-15. Les tables de caractères de ces deux groupes sont par ailleurs données dans les tableaux 1-1 et 1-2.



**Schéma 1-15** : Opérateurs de symétrie des molécules  $CH_3^+$  et  $PH_2^+$  (symétries  $D_{3h}$  et  $C_{2v}$  respect.).

$D_{3h}$	E	2 $C_3$	3 $C_2$	$\sigma_h$	2 $S_3$	3 $\sigma_v$		
$A_1'$	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2, z^2$
$A_2'$	1	1	-1	1	1	-1	$R_z$	
$E'$	2	-1	0	2	-1	0	(x, y)	$(x^2, -y^2, xy)$
$A_1''$	1	1	1	-1	-1	-1		
$A_2''$	1	1	-1	-1	-1	1	z	
$E''$	2	-1	0	-2	1	0	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$

**Tableau 1-1** : Table des caractères du groupe de symétrie  $D_{3h}$ .

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(xy)$		
$A_1$	1	1	1	1	x	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	xy
$B_1$	1	-1	1	-1	$R_y, z$	xz
$B_2$	1	-1	-1	1	$R_x, y$	yz

**Tableau 1-2** : Table des caractères du groupe de symétrie  $C_{2v}$ .

Nous allons construire les orbitales hybrides des atomes C et P dans les deux molécules présentées, en utilisant la théorie des groupes. On considère à chaque fois que les atomes disposent de leurs orbitales de valence, c'est-à-dire la ns et les trois np ( $n=2$  pour C, 3 pour P). Dans le cas de  $CH_3^+$ , on définit deux groupes distincts d'orbitales à construire, les trois orbitales qui décriront la part du carbone dans les liaisons CH et l'orbitale  $p_z$  du carbone (vide). Comme le fait Cotton, <sup>[45]</sup> on considère trois vecteurs ( $r_1$ ,  $r_2$  et  $r_3$ ) qui sont dans les directions des liaisons CH et le vecteur  $r_4$  dans la direction z. Les trois premiers vecteurs sont une base pour une représentation que l'on note  $\Gamma_{(r_1, r_2, r_3)}$ ; ses caractères sont donnés dans le tableau 1-3. On fait de même pour la représentation  $\Gamma_{(r_4)}$ .

**Caractère d'une représentation** : Pour déterminer le caractère d'une représentation pour une opération de symétrie donnée, on écrit la matrice de cette opération dans la base associée à la représentation. Le caractère  $\chi(\text{opération de symétrie})$  est la trace de cette matrice.

	E	2 C <sub>3</sub>	3 C <sub>2</sub>	$\sigma_h$	2 S <sub>3</sub>	3 $\sigma_v$
$\Gamma_{(r1,r2,r3)}$	3	0	1	3	0	1
$\Gamma_{(r4)}$	1	1	-1	-1	-1	1

**Tableau 1-3 :** Caractères des représentations  $\Gamma_{(r1,r2,r3)}$  et  $\Gamma_{(r4)}$  pour  $CH_3^+$ .

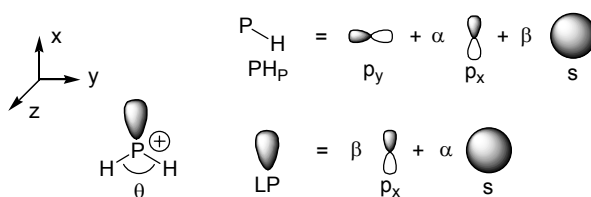
A l'aide de la table de caractères du groupe de symétrie  $D_{3h}$  (tableau 1-1), on établit que  $\Gamma_{(r1,r2,r3)}$  n'est pas une représentation irréductible, elle peut être réduite de la façon suivante :  $\Gamma_{(r1,r2,r3)} = A_1' + E'$ . Le caractère  $\chi(E)$  est égal à 3, cette représentation est de dimension 3 : pour décrire les orbitales recherchées, il faudra un jeu de trois OA. A  $A_1'$  (représentation totalement symétrique) est associé l'orbitale sphérique s. A  $E'$  (représentation de dimension 2) sont associés  $p_x$  et  $p_y$ . L'hybridation du carbone est donc ici de type  $sp^2$  (i.e.  $sp_x p_y$ ). La part du carbone dans une liaison CH est la combinaison linéaire triviale de ces trois orbitales. Par ailleurs,  $\Gamma_{(r4)}$  est une représentation irréductible. Elle correspond à  $A_2''$  auquel est associé l'orbitale  $p_z$ , c'est l'orbitale vide sur le carbone.

Dans le cas de  $PH_2^+$ , on définit cette fois trois groupes d'orbitales : deux orbitales identiques dans les directions  $r_1$  et  $r_2$  définies comme les directions des liaisons PH, une orbitale décrivant la paire libre (direction  $r_3$ ) et l'orbitale  $\pi$  dans la direction de z ( $r_4$ ). De la même façon, on détermine les caractères de ces représentations (tableau 1-4).

	E	C <sub>2</sub>	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_h'(xy)$
$\Gamma_{(r1,r2)}$	2	0	0	2
$\Gamma_{(r3)}$	1	1	1	1
$\Gamma_{(r4)}$	1	-1	1	-1

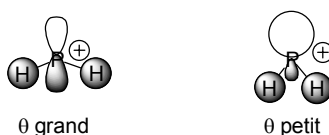
**Tableau 1-4 :** Caractères des représentations  $\Gamma_{(r1,r2)}$ ,  $\Gamma_{(r3)}$  et  $\Gamma_{(r4)}$  pour  $CH_3^+$ .

La première représentation, qui représente la part du phosphore dans les liaisons PH (dans la suite de l'exposé on notera ces orbitales  $PH_p$ ), peut être réduite en  $\Gamma_{(r1,r2)} = A_1 + B_2$ .  $B_2$  est associé à l'orbitale  $p_y$ . Mais  $A_1$ , qui est de dimension 1, est associé à la fois à s et à  $p_x$ . L'orbitale associée dans ce cas est une combinaison linéaire de s et  $p_x$ , que l'on va noter  $\alpha s + \beta p_x$ .  $\Gamma_{(r3)} = A_1$  (paire libre du phosphore, notée LP) et donc on lui associe l'orbitale complémentaire à la précédente, i.e.  $\beta s - \alpha p_x$  (avec  $\alpha + \beta = 1$ ). Le schéma 1-16 résume cette décomposition. Enfin  $\Gamma_{(r4)} = B_1$  (orbitale vide  $\pi$ ) et est associé à  $p_z$ . En somme pour  $PH_2^+$ , du fait de la baisse de la symétrie par rapport à  $CH_3^+$ , l'hybridation peut ne plus être parfaitement  $sp^2$  : il existe un degré de liberté (le choix de  $\alpha$  ici) qui permet de moduler l'hybridation au phosphore : la paire libre peut, par exemple, avoir un caractère plus s que les 33% imposés en hybridation  $sp^2$  ( $\alpha < 2/3$ ,  $\beta > 1/3$ ) c'est le cas le cas de la phosphinine par exemple...). Nous allons essayer d'expliquer maintenant comment ces coefficients évoluent en fonction de l'angle H-P-H, que l'on note  $\theta$ .



**Schéma 1-16 :** Description des orbitales de la paire libre (LP) et de la part du phosphore dans les liaisons P-H.

Comme nous l'avons vu avec l'étude de la symétrie du système, la composante  $p_y$  dans  $PH_p$  est fixe. La variation de  $\theta$  va jouer sur  $\alpha$  (et donc sur  $\beta$ ,  $\alpha + \beta = 1$ ). Si  $\theta$  grandit, les orbitales de l'hydrogène vont s'écarter et leur recouvrement avec  $p_x$  sera moins efficace. L'atome de phosphore aura tendance à s'hybrider de façon à diminuer la contribution de cette orbitale,  $\alpha$  va donc diminuer. Le cas limite où  $\theta = 180^\circ$  est assez clair, les orbitales de l'hydrogène n'auront pas la bonne symétrie pour interagir avec  $p_x$  et on aura des orbitales  $PH_p$  décrites par  $sp_y$  et la paire libre par la  $p_x$  pure. En revanche si  $\theta$  diminue,  $\alpha$  va grandir et on aura une paire libre avec un fort caractère s. Le dernier cas est celui de la phosphinine.



**Schéma 1-17 :** Description de la paire libre du phosphore en fonction de l'angle  $\theta$ .

De cette étude succincte on peut déduire deux informations importantes :

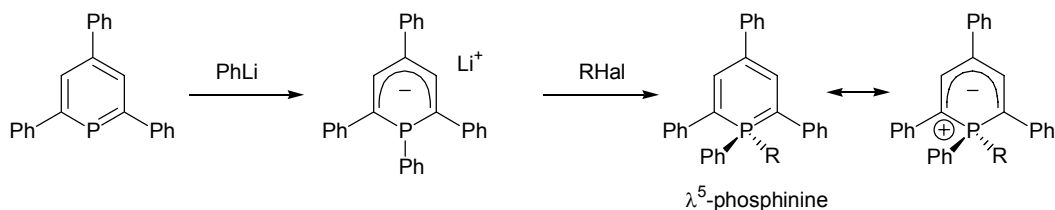
- Le phosphore a le droit de mal s'hybrider du fait de la présence de la paire libre. On a alors pour les liaisons PH une hybridation au phosphore de type  $(\alpha s + \beta p_x)p_y$  et pour la paire libre, une hybridation  $(\beta s - \alpha p_x)$ , avec  $\alpha + \beta = 1$ .
- L'angle  $\theta$  corrèle avec ce phénomène.  $\{\theta \text{ petit}\}$  entraîne  $\{\text{paire libre est s}\}$  et la réciproque.

On peut rediscuter ici l'argument apporté plus haut qui consiste à dire que les OA s et p ayant une extension spatiale très différente, elles vont avoir tendance à moins bien se mélanger. Prenons la formule de  $PH_p = (\alpha s + \beta p_x)p_y$ . On peut imaginer que ce phénomène tende à diminuer  $\alpha$  pour que l'hybridation s- $p_y$  soit minimale. En somme, dans le cas de l'azote (tous les arguments de symétrie sont identiques bien sûr), l'hybridation des orbitales s et p est facile à réaliser et pour minimiser les répulsions entre liaisons et paire libre la géométrie  $\theta = 120^\circ$  est favorable,  $\alpha$  est choisi égal à  $2/3$  et l'hybridation est un  $sp^2$  (presque) parfait. Dans le cas du phosphore, l'hybridation s-p est spontanément moins simple et on va avoir tendance à favoriser la  $p_x$ - $p_y$  devant la s- $p_y$ ,  $\theta < 120^\circ$  et  $\alpha < 2/3$ . Dans le cas des hétérocycles à six chaînons par exemple (là encore les problèmes de symétrie sont en tout point comparables), la contribution de l'orbitale ns dans la paire libre passe en effet de 29,1% dans le cas de la pyridine à 63,8% pour la phosphinine.<sup>[36]</sup> Malgré cela il faut insister sur le fait que l'hybridation  $sp^2$  est accessible au phosphore, elle est juste plus coûteuse en énergie que pour l'azote. Toute cette étude est à mettre en regard du cas des amines et des phosphines. En effet, dans  $PH_3$ , le phosphore est loin de posséder un caractère  $sp^3$  parfait puisque les angles H-P-H sont de



l'ordre de  $93^\circ$  (hybridation plus proche de  $p^3$ ),<sup>[46]</sup> alors que, pour l'ammoniac, les mêmes angles mesurent  $107^\circ$ .<sup>[47]</sup> La quaternarisation des phosphines est bien connue pour entraîner la réhybridation du phosphore vers un  $sp^3$  parfait.<sup>[48, 49]</sup>

Le problème de l'hybridation du phosphore dans la phosphinine ne serait pas décrit de façon complète si l'on n'abordait pas la question des  $\lambda^5$ -phosphinines. En effet, du fait de la possibilité pour le phosphore de pratiquer l'hypervalence contrairement à l'azote, il peut adopter dans un hétérocycle à six chaînons une configuration de type  $(\sigma^4, \lambda^5)$  (coordinance de 4, valence de 5). Les  $\lambda^5$ -phosphinines ont fait l'objet de nombreuses études et la revue de Dimroth notamment est très éclairante sur ce sujet.<sup>[50]</sup> La méthode classique pour obtenir ces composés passe par l'attaque nucléophile d'une  $\lambda^3$ -phosphinine suivie d'un piégeage électrophile.<sup>[51]</sup>

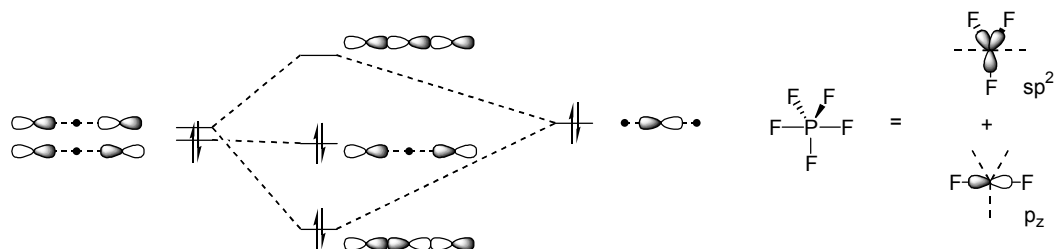


**Schéma 1-18 :** Synthèse d'une  $\lambda^5$ -phosphinine.

Ces composés peuvent être décrits comme de vrais  $(\sigma^4, \lambda^5)$ , ou bien comme des ylures, la charge négative étant localisée sur le squelette carboné tandis que l'atome de phosphore porte une charge positive (schéma 1-18). Les structures RX de ces composés révèlent que le phosphore est dans le plan défini par l'hétérocycle, les liaisons P-C sont assez courtes (1,72 à 1,76 Å) et ne peuvent être décrites comme de simples liaisons ( $\sim 1,81$  Å). L'angle interne C-P-C est légèrement plus large ( $105$ - $108^\circ$ ) que celui des phosphinines. La géométrie autour du phosphore est globalement tétraédrique.<sup>[52, 53, 54, 55]</sup>

Les données RMN existantes sur ces produits montrent par ailleurs une localisation importante de la charge négative sur les carbones en  $\alpha$  et  $\gamma$ .<sup>[56]</sup> D'autre part, une étude théorique menée par Schleyer<sup>[57]</sup> a mis en évidence, grâce à des critères d'aromaticité (voir paragraphe suivant), que les  $\lambda^5$ -phosphinines substituées par des alkyles au phosphore ne sont pas aromatiques alors que celles substituées par des groupements électronégatifs comme des halogènes le sont raisonnablement. De toutes ces données, il ressort que les  $\lambda^5$ -phosphinines substituées par des alkyles doivent être décrites comme des ylures (zwitterions), les courtes distances P-C pouvant être mises sur le compte de la forte interaction électrostatique entre le phosphore d'une part et le carbocycle de l'autre.<sup>[50]</sup> Le phosphore est, dans ces molécules, hybridé  $sp^3$  : ces molécules ne sont pas formellement hypervalentes. En revanche, avec des substituants halogènes, la molécule est aromatique et donc doit être décrite comme une vraie  $\lambda^5$ -phosphinine. La valence de l'atome de phosphore est alors comparable à celle observée dans  $PF_5$ . On peut voir alors le phosphore comme hypervalent. Or récemment certaines études théoriques ont montré que l'hybridation du phosphore dans  $PF_5$  pouvait être décrite sans utiliser d'orbitales d (comme l'atteste une analyse de population), ni violer la règle de l'octet.<sup>[58]</sup> Pour décrire les cinq liaisons P-F de cette molécule avec seulement quatre OA sur le phosphore, on introduit le concept de liaison à 4 électrons/3 centres. On considère une liaison axiale entre trois

atomes. On peut décrire les deux liaisons de la façon suivante : on perturbe les orbitales des atomes extérieurs par une p de l'atome central. Après perturbation, on retrouve une orbitale liante, une non-liante et une antiliante. Ainsi une OA de l'atome central suffit à réaliser deux interactions liantes. On peut construire ainsi  $\text{PF}_5$  en regardant le phosphore comme  $\text{sp}^2$  et utiliser sa  $p_z$  pour les liaisons axiales dans une interaction de type 4 électrons/3 centres.



**Schéma 1-19** : Schéma de perturbation dans le modèle "liaison 4 électrons/3 centres" et construction de  $\text{PF}_5$  avec ce modèle.

L'atome central est entouré de seulement 8 électrons, les deux électrons surnuméraires étant alors délocalisés sur une orbitale centrée sur les fluors. Formellement les liaisons P-F sont alors des  $4/5^{\text{ème}}$  de liaison au sens classique du terme. Une autre façon de la voir est de reprendre la description de Pauling, c'est-à-dire  $\text{PF}_5 = \text{F}_4\text{P}^+\text{F}^-$  ou  $\text{F}_3\text{P} \dots \text{F}_2$ . L'un des arguments forts pour exclure l'hybridation des OA s et p avec les orbitales d reprend un raisonnement que nous avons évoqué plus haut : les orbitales d sont non seulement haute en énergie, mais surtout elles sont très diffuses. L'extension de ce concept aux dihalogéno- $\lambda^5$ -phosphinines est un peu audacieuse, mais il mériterait certainement une étude plus sérieuse. On pourrait ainsi globalement décrire les  $\lambda^5$ -phosphinines sans faire appel au concept d'hypervalence.

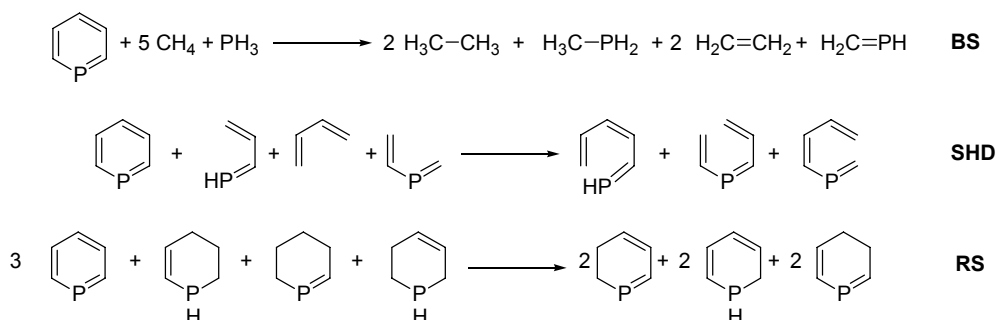
#### 4) Aromaticité

L'aromaticité est un concept particulièrement séduisant pour le chimiste. En effet, Krygowski and Cyranski qui ont listé les occurrences de ce mot dans les titres d'articles de chimie, biochimie et médecine (années 1981 à 1999) montrent que sa fréquence est comparable à celle des mots "SIDA", "chiralité" ou "substitution".<sup>[59]</sup> L'aromaticité bénéficie sans doute ici du fait qu'il s'agit d'un concept intrigant parce que non-univoque. De fait, l'aromaticité est caractérisée par l'existence d'un certain nombre de propriétés, propriétés qui sont le plus souvent concomitantes, mais pas toujours... Il est communément admis aujourd'hui de dire qu'un composé cyclique est aromatique s'il :

- est plus stable que ses analogues non-cycliques (critère énergétique)
- possède des longueurs de liaisons intermédiaires entre liaisons simples et liaisons doubles (critère géométrique)
- possède un courant d'électrons  $\pi$  lorsqu'il est exposé à un champ magnétique externe, ce qui induit des déplacements chimiques particulièrement déblindés pour les atomes du cycle (critère magnétique)

- Pour les composés aromatiques carbonés, on peut également associer à ce concept une réactivité particulière.

L'hétéroaromaticité, définie comme l'aromaticité d'hétérocycles, est encore un peu plus difficile à décrire.<sup>[60]</sup> Par exemple le critère géométrique devient plus compliqué à évaluer du fait de longueurs de liaison C-X plus élevées que les C-C correspondantes. Dans ce cadre, de nombreuses études de l'aromaticité de la phosphinine ont été entreprises.<sup>[61, 62]</sup> L'aromaticité énergétique peut être évaluée par le calcul en utilisant des "équations théoriques".<sup>[63]</sup> Les deux membres de ces équations sont équivalents en terme de nombre de liaisons et de nombre d'atomes. En revanche, ils diffèrent par la présence d'un seul côté du composé aromatique étudié. La différence d'énergie entre ces deux membres traduit donc l'intensité de la stabilisation permise par l'aromaticité, on appelle cette grandeur énergie de stabilisation aromatique (ASE). Plusieurs équations sont répertoriées, elles sont présentées sur le schéma 1-20.<sup>[64, 65]</sup> L'équation "coupure de liaison" (**BS**) prédit pour la phosphinine une aromaticité de 88 % (B3LYP/3-21G\*)<sup>[66]</sup> ou 96 % (MP2/6-31G\*)<sup>[67]</sup> par rapport au benzène tandis que l'équation "superhomodesmique" (**SHD**) prédit 90 % (B3LYP/3-21G\*)<sup>[66]</sup> ou 97 % (MP2/6-31G\*)<sup>[67]</sup>. Nyulaszi a ensuite raffiné cette étude en proposant une équation qui tient compte des contraintes de cycle (**RS**) la valeur trouvée alors est de 88 % de l'aromaticité du benzène (B3LYP/6-311+G\*\*), les valeurs des énergies de stabilisation étant alors de 30,6 et 34,9 kcal.mol<sup>-1</sup> pour la phosphinine et le benzène respectivement.



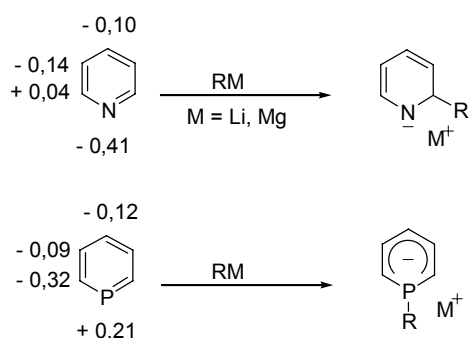
**Schéma 1-20** : Equation permettant d'avoir accès à l'énergie de stabilisation aromatique.

La géométrie de la phosphinine permet également d'avoir accès à une information sur l'aromaticité du cycle. La phosphinine parente étant liquide à température et pression ordinaire, sa structure a été déterminée par diffraction électronique et spectroscopie microonde.<sup>[42, 68]</sup> Par ailleurs, plusieurs études théoriques ont donné accès à sa géométrie (MP2/6-311G(d))<sup>[69-71]</sup> : P-C2, 1,737 Å ; C2-C3, 1,396 Å et C3-C4, 1,398 Å, qui sont des valeurs intermédiaires entre doubles et simples liaisons et donc ce que l'on peut raisonnablement attendre d'un composé aromatique. Enfin, un dernier critère mis au point par Schleyer *et coll.* est discuté. Il consiste à mesurer le déplacement chimique d'un proton fictif situé sur l'axe médian de l'hétérocycle : plus celui-ci est négatif, plus la molécule est considérée comme aromatique. Dans un premier temps, on plaçait cet atome fantôme au centre de la molécule, on obtenait alors pour la phosphinine une valeur de -8,1 (HF/6-311G\*\*) <sup>[72]</sup>, puis Nyulaszi a proposé de se placer le long de cet axe à 1 Å du plan de la molécule. Ainsi on pouvait s'affranchir des effets de courant de cycle  $\sigma$  et n'évaluer que l'aromaticité  $\pi$ . Dans ce cadre, la phosphinine voit son critère

passer à -10,8 (HF/6-311G\*\* / -11,3 pour le benzène).<sup>[62]</sup> Ces critères seront utilisés au chapitre 3 dans le cadre de l'étude de l'aromaticité d'un certain nombre d'hétérocycles synthétisés et présentés dans ce manuscrit (III-E).

### 5) Réactivité de la phosphinine

La paire libre étant plus diffuse et plus basse en énergie dans le second cas, on observe une diminution très importante de la basicité en passant de la pyridine à la phosphinine.<sup>[44]</sup> Devant l'impossibilité de synthétiser la version protonée de la phosphinine, même en présence d'acide de Bronsted fort (comme CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H),<sup>[42]</sup> la basicité de son cation a été évaluée par le calcul.<sup>[73]</sup> Il a été mis en évidence qu'un tel cation serait très acide avec un  $pK_a$  à -10 contre 5 pour le pyridinium. Une telle différence d'acidité corrèle parfaitement avec la différence de 16 unités  $pK_a$  qui existe entre les couples PH<sub>4</sub><sup>+</sup>/PH<sub>3</sub> d'une part et NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub> d'autre part. Une quinzaine d'années plus tard, des techniques de résonance synchrotron ont été mises en œuvre pour obtenir des preuves expérimentales.<sup>[74]</sup> L'affinité protonique de la phosphinine (195,8 kcal.mol<sup>-1</sup>) est intermédiaire entre celle de PH<sub>3</sub> (188,7 kcal.mol<sup>-1</sup>) et celle de CH<sub>3</sub>PH<sub>2</sub> (203,1 kcal.mol<sup>-1</sup>), elle est beaucoup moins bonne que celle de la pyridine (219,4 kcal.mol<sup>-1</sup>). La différence d'affinité protonique de 23,6 kcal.mol<sup>-1</sup> entre la phosphinine et la pyridine correspond approximativement à une différence de  $pK_a$  de 16. Il a par ailleurs été démontré que la protonation a lieu exclusivement sur le phosphore par des expériences de marquage au deutérium et par le calcul.<sup>[75]</sup> Il est intéressant de noter qu'en parallèle de l'explication de ce phénomène par le caractère s de la paire libre<sup>[44]</sup>, certains l'ont attribué à une difficulté structurale de l'hétérocycle à pratiquer la réhybridation sp<sup>2</sup> du phosphore.<sup>[42]</sup> Nous savons aujourd'hui que cette dernière hypothèse est fausse comme nous l'expliquons dans notre chapitre 3 (III-E).<sup>[76]</sup>

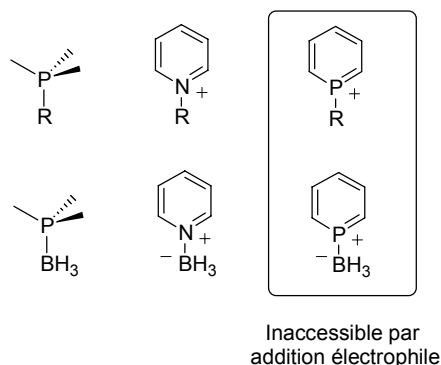


**Schéma 1-21 :** Charges NBO (B3LYP/6-31G\*)<sup>[36]</sup> de la pyridine et de la phosphinine (la somme des charges n'est pas égale à 0, l'excédent de charge étant porté par les hydrogènes de la molécule).  
Réactivités comparées des deux hétérocycles vis-à-vis des nucléophiles.

Une autre différence importante entre la pyridine et la phosphinine concerne leurs structures électroniques. Le diagramme de distribution de charge (NBO) montre que le phosphore de la phosphinine porte une charge positive très forte (+0,21) tandis que l'azote de la pyridine est nucléophile (-0,41).<sup>[36]</sup> La charge positive de l'hétérocycle azoté est concentrée sur le carbone en  $\alpha$ .

[25, 35] Ceci s'explique bien par l'électronégativité relativement faible du phosphore (2,2 pour P, 2,5 pour C et 3,0 pour N, électropositivité de Pauling). Ces répartitions de charge induisent des réactivités différentes de la phosphinine et de la pyridine vis à vis des attaques nucléophiles. Alors que les organométalliques attaquent la phosphinine au phosphore pour fournir des anions qui seront étudiés dans le chapitre 3 (III-A), ils réagissent sur le carbone en  $\alpha$  de la pyridine.

Ces différences de charge permettent également d'expliquer la difficulté de réaliser des attaques électrophiles sur l'hétérocycle phosphoré. Le cation phosphininium ne peut être obtenu par synthèse directe (III-E) et les adduits phosphinine-borane sont inconnus à ce jour.<sup>[5]</sup>



**Schéma 1-22 :** Réactivités comparées vis-à-vis des électrophiles des phosphines, pyridine et phosphinine.

De même que l'on corrèle habituellement la basicité et l'oxydabilité des phosphines, on peut dire que la paire libre de la phosphinine est peu oxydable. D'autre part, les produits de telles oxydations sont très réactifs et ils n'avaient, avant le présent travail doctoral, jamais été isolés (III-E).

Ce rapide survol de la chimie et des propriétés de la phosphinine nous permet d'attendre de cette molécule un comportement tout à fait singulier : nous avons dans le cadre de ce travail de thèse mis à profit les propriétés  $\pi$ -acceptrices pour la stabilisation de métaux riches et de nanoparticules et la réactivité des nucléophiles au phosphore pour l'étude de nouveaux composés à base d'anions de phosphinines. Ces propriétés pourront être comparées à celles d'autres molécules comme les (1,4)diphosphabutadiènes ou des molécules carbonées ou azotées.

### C. Références bibliographiques

- [1] G. Märkl, in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Eds.: M. Regitz, O. J. Scherer), Georg Thieme Verlag, New York, **1990**, pp. 220-257.
- [2] K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: The Carbon Copy*, Wiley, Chichester, **1998**.
- [3] P. Rosa, *Thèse de l'Ecole Polytechnique* **2000**.
- [4] P. Le Floch, in *Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry: The Rise of a New Domain* (Ed.: F. Mathey), Pergamon, Palaiseau, **2001**, pp. 485-533.
- [5] N. Mézailles, F. Mathey, P. Le Floch, in *Prog. Inorg. Chem., Vol. 49*, John Wiley and Sons, New York, **2001**, p. 455.
- [6] G. Märkl, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **1966**, 5, 846.
- [7] K. Dimroth, N. Greif, W. Stade, F. W. Steuber, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **1967**, 6, 711.
- [8] G. Märkl, F. Lieb, A. Merz, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **1967**, 6, 458.
- [9] G. Märkl, F. Lieb, A. Merz, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **1967**, 6, 944.
- [10] K. Dimroth, W. Mach, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **1968**, 7, 460.

- [11] A. Hettche, K. Dimroth, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1045.
- [12] B. Breit, R. Winde, K. Harms, *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 1* **1997**, 2681-2682.
- [13] B. Breit, R. Winde, T. Mackewitz, R. Paciello, K. Harms, *Chem.-Eur. J.* **2001**, *7*, 3106-3121.
- [14] F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 1753-1756.
- [15] J. M. Alcaraz, E. Deschamps, F. Mathey, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1984**, *19*, 45-59.
- [16] A. Breque, C. C. Santini, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3463-3467.
- [17] J. M. Alcaraz, A. Breque, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 1565-1568.
- [18] H. Trauner, E. Delacuesta, A. Marinetti, F. Mathey, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, *132*, 384-393.
- [19] M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1988**, *27*, 1484-1508.
- [20] G. Märkl, A. Kallmünzer, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5245-5248.
- [21] U. Annen, M. Regitz, H. Kluge, *Chem. Berichte* **1990**, *123*, 935-937.
- [22] B. Wrackmeyer, U. Klaus, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 211-226.
- [23] P. Lefloch, D. Carmichael, L. Ricard, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10665-10670.
- [24] K. Waschbusch, P. Le Floch, F. Mathey, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, *132*, 910-919.
- [25] P. Rosa, N. Mézailles, F. Mathey, P. Le Floch, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4826-4828.
- [26] N. Avarvari, *Thèse de l'Ecole Polytechnique*, **1998**.
- [27] N. Avarvari, P. Le Floch, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11978-11979.
- [28] N. Avarvari, P. Le Floch, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **1997**, *16*, 4089-4098.
- [29] N. Avarvari, P. Rosa, F. Mathey, P. Le Floch, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *567*, 151-155.
- [30] N. Avarvari, N. Mézailles, L. Ricard, P. Le Floch, F. Mathey, *Science* **1998**, *280*, 1587-1589.
- [31] N. Avarvari, N. Maigrot, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Chem.-Eur. J.* **1999**, *5*, 2109-2118.
- [32] N. Mézailles, N. Maigrot, S. Hamon, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1054-1056.
- [33] H. Oehling, W. Schäfer, A. Schweig, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **1971**, *10*, 656-657.
- [34] J. Waluk, H. P. Klein, A. J. Ashe, J. Michl, *Organometallics* **1989**, *8*, 2804-2808.
- [35] L. Nyulaszi, G. Keglevich, *Heteroatom Chem.* **1994**, *5*, 131-137.
- [36] G. Frison, A. Sevin, N. Avarvari, F. Mathey, P. Le Floch, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5524-5529.
- [37] L. Pauling, *The Nature of Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, New York, **1960**.
- [38] J. Hinze, H. H. Jaffé, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 540-546.
- [39] J. Hinze, H. H. Jaffé, *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 1501-1506.
- [40] C. Elschenbroich, F. Bär, E. Bilger, D. Mahrwald, M. Nowotny, B. Metz, *Organometallics* **1993**, *12*, 3373-3378.
- [41] F. Gerson, G. Plattner, A. J. Ashe, G. Märkl, *Mol. Phys.* **1974**, *28*, 601-615.
- [42] A. J. Ashe, *Accounts Chem. Res.* **1978**, *11*, 153-157.
- [43] W. W. Schoeller, in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Eds.: M. Regitz, O. J. Scherer), Georg Thieme Verlag, New York, **1990**, p. 5.
- [44] A. J. Ashe, M. K. Bahl, K. D. Bomben, W. T. Chan, J. K. Gimzewski, P. G. Sitton, T. D. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1764-1767.
- [45] A. Cotton, *Applications de la Théorie des Groupes à la Chimie*, Dunod, Paris, **1968**.
- [46] M. H. Sirvetz, R. E. Weston, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 898-902.
- [47] G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, D. van Nostrand, New York, **1945**.
- [48] R. M. Wing, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4828-4834.
- [49] J. Drummond, J. S. Wood, *J. Chem. Soc. A -Inorg. Phys. Theo.* **1970**, 226.
- [50] K. Dimroth, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 58-64.
- [51] G. Märkl, A. Merz, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 3611-3614.
- [52] J. C. J. Bart, J. J. Daly, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **1968**, *7*, 811.
- [53] W. Fischer, E. Hellner, A. Chatzida, K. Dimroth, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 6227.
- [54] J. J. Daly, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1832.
- [55] M. Doux, *Thèse de l'Ecole Polytechnique*, Palaiseau, **2005**.
- [56] T. Bundgaard, H. J. Jakobsen, K. Dimroth, H. Pohl, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3179-3182.
- [57] Z. X. Wang, P. V. Schleyer, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 1578-1600.
- [58] Y. S. Cheung, C. Y. Ng, S. W. Chiu, W. K. Li, *Theochem-J. Mol. Struct.* **2003**, *623*, 1-10.
- [59] T. M. Krygowski, M. K. Cyranski, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1385-1419.
- [60] P. V. Schleyer, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1115-1117.
- [61] M. S. Gordon, K. K. Baldridge, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4204-4208.

- [62] L. Nyulaszi, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1229-1246.
- [63] V. I. Minkin, M. N. Glukhovtsev, B. Y. Simkin, *Aromaticity and Antiaromaticity - Electronic and Structural Aspects*, Wiley, New York, **1994**.
- [64] C. W. Bock, M. Trachtman, P. George, *Struct. Chem.* **1990**, *1*, 345.
- [65] L. Nyulaszi, T. Veszpremi, J. Reffy, B. Burkhardt, M. Regitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9080-9084.
- [66] K. K. Baldridge, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4204-4208.
- [67] L. Nyulaszi, T. Veszpremi, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6456-6462.
- [68] T. C. Wong, L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*, 2840-2849.
- [69] S. M. Bachrach, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 392-406.
- [70] L. Nyulaszi, T. Veszpremi, J. Reffy, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4011-4015.
- [71] V. Jonas, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *210*, 211-215.
- [72] L. Nyulaszi, U. Bergstrasser, M. Regitz, P. V. Schleyer, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 651-654.
- [73] H. Oehling, A. Schweig, *Phosphorus Relat. Group V Elem.* **1971**, *1*, 203-205.
- [74] R. V. Hodges, J. L. Beauchamp, A. J. Ashe, W. T. Chan, *Organometallics* **1985**, *4*, 457-461.
- [75] L. L. Lohr, H. B. Schlegel, K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 1981-1987.
- [76] A. Moores, L. Ricard, P. Le Floch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4940-4944.

## **Chapitre II : Autour de la réduction électronique d'édifices organiques et organométalliques contenant des phosphinines.**

*When I get to the bottom  
I go back to the top of the slide  
Where I stop and I turn  
And I go for a ride  
Till I get to the bottom  
And I see you again  
Helter Skelter, Bono*

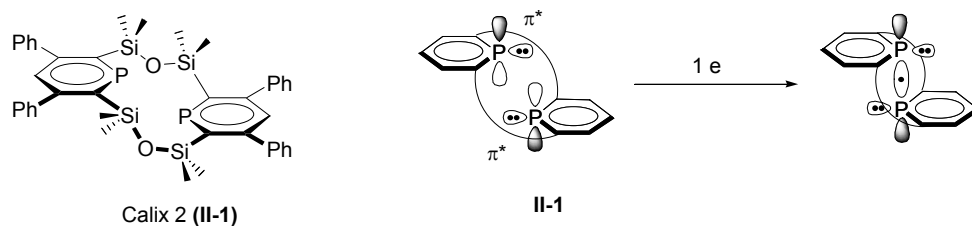




Ce chapitre a pour but de présenter les travaux réalisés dans le cadre de la réduction électronique de la phosphinine, soit pour rechercher des interactions P-P particulières, soit pour la synthèse de complexes de métaux riches en électrons.

## A. L'interaction liante à un électron

Dans ce paragraphe, nous rappellerons le joli résultat obtenu au laboratoire il y a 4 ans sur la liaison P•P à un électron.<sup>[1]</sup> A partir de ces travaux, nous avons engagé un programme de synthèses et d'étude de composés phosphorés, carbonés et azotés susceptibles d'avoir des propriétés ressemblant au calix 2 (**II-1**). Nous présenterons ici le résumé de ces travaux.



**Schéma 2-1 :** Calix 2 et formation d'une liaison P•P à un électron par réduction du calix 2.

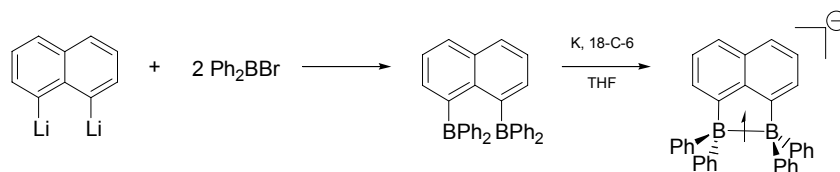
### 1) Introduction bibliographique : la liaison à un électron

La chimie théorique connaît ces dernières années un essor important. Ce succès s'explique notamment par le fait qu'elle permet d'avoir accès à des informations (électronique, énergétique, géométrique) sur des états inaccessibles, inobservables de la matière, comme les états de transition. En effet, la connaissance d'un état de transition (TS) d'une réaction donnée apporte des informations très précieuses sur la réaction elle-même comme son énergie d'activation, son mécanisme... En parallèle, les chimistes expérimentaux cherchent à contribuer à cette quête avec leurs outils. Pour ce faire, ils tentent de "stabiliser" suffisamment des états de transition pour qu'ils deviennent des minima locaux. L'état métastable ainsi trouvé est proche structuellement du TS. Les travaux de Kochi *et al.* publiés en 2002 en sont un exemple : sont présentés les structures rayons X d'un état métastable proche de l'état de transition de la réaction de bromation du benzène par Br<sub>2</sub> et de l'intermédiaire de Wheland qui en résulte.<sup>[2]</sup>

Les liaisons formées d'un nombre impair d'électrons intriguent les chimistes depuis longtemps. Dès 1931, Pauling pose les bases des études à venir en définissant les concepts de liaisons à un électron et de liaisons à trois électrons.<sup>[3]</sup> Des exemples expérimentaux de liaisons à trois électrons apparaissent dans la littérature dès la fin des années 1950 avec les anions dihalogènes Cl<sub>2</sub><sup>-</sup> et F<sub>2</sub><sup>-</sup>. Ces travaux ouvrent la voie à de nombreuses études,<sup>[4]</sup> dont celles de liaisons S••S, qui revêtent une importance considérable en biologie (chimie des ponts disulfures).<sup>[5]</sup> Ces composés sont bien souvent associés à des mécanismes réactionnels radicalaires.

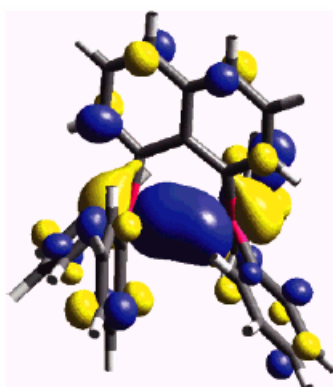
Les premières caractérisations de liaisons à un électron sont plus tardives et concernent des liaisons B•B en 2000<sup>[6]</sup> ou la liaison P•P en 2001.<sup>[1]</sup> Dans le premier cas, le groupe de Gabbai a étudié

un système qui permet de former une liaison intramoléculaire de type  $\sigma$  entre deux atomes de bore par leurs orbitales  $p_z$ . Le 1,8-dilithionaphtalène réagit avec deux équivalents de bromure de diphénylbore pour former le 1,8-bis(diphénylboryl)naphtalène. Dans cette molécule, les deux atomes de bore adoptent une géométrie trigonal-plan et sont distants de 3,002(2) Å. La réduction de cette espèce fournit une solution violette paramagnétique stable en dessous de  $-25^\circ\text{C}$ . Le spectre RPE montre un signal à sept raies correspondant au couplage hyperfin du spin électronique au spin nucléaire 3/2 des deux centres bore. L'électron interagit avec les deux bores de la même façon.



**Schéma 2-2** : Synthèse du système B-B à un électron

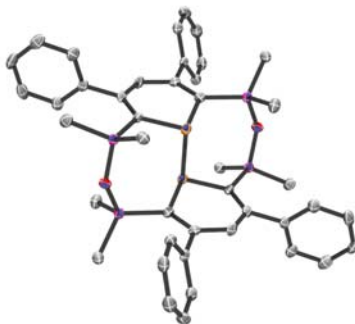
Pour étayer ces conclusions, des calculs DFT ont été effectués. Sur la molécule réduite, ils montrent une distance B-B raccourcie (2,82 Å) ce qui atteste d'une interaction liante. Les deux atomes de bore contribuent majoritairement à la SOMO qui a un caractère fort de liaison entre les deux atomes. Cette liaison de type  $\sigma$  à un électron est formée par un recouvrement des orbitales vacantes  $p_z$  du bore.



**Figure 2-1** : Représentation orbitale du système B-B à un électron incorporant la SOMO.

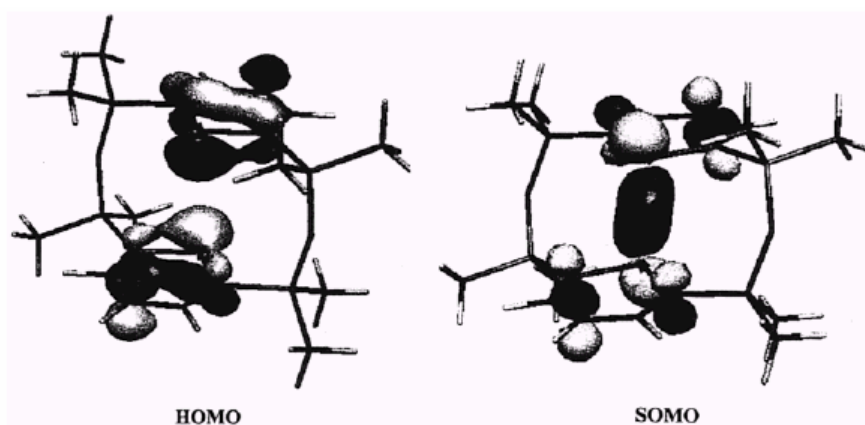
La publication de Le Floch *et al.* parue en 2001 présente l'étude d'une liaison  $\text{P}\bullet\text{P}$  à un électron (schéma 2-1).<sup>[1]</sup> La structure choisie pour ce travail est un macrocycle qui contient deux motifs phosphinines : le silacalix-2-phosphinine ou calix 2 **II-1**. Ce macrocycle présente deux avantages majeurs : les deux phosphinines sont orientées de façon parallèle et les ponts SiOSi entre les unités phosphinine sont flexibles. La distance, plutôt courte, entre les deux atomes de phosphore (3,256 Å) et le caractère parallèle des deux phosphinines permet d'envisager la formation de la nouvelle liaison  $\text{P}\bullet\text{P}$  par recouvrement de leurs orbitales  $p_z$  qui sont colinéaires. Après une réduction à un électron, l'électron célibataire serait localisé dans une orbitale moléculaire possédant un caractère liant entre les deux atomes de phosphore. Les résultats de la publication révèlent que cette hypothèse était raisonnable. La réduction à un électron du calix 2 (**II-1**) par une solution de naphthalène-sodium donne immédiatement une solution violette paramagnétique. Le spectre RPE présente un triplet caractéristique d'un couplage entre l'électron et les deux atomes de phosphore (spin  $1/2$ ). Le radical

anion formé est donc tel que l'électron "voit" les deux phosphores de la même façon. Malheureusement, les essais de cristallisation de cette espèce paramagnétique n'ont pas permis d'obtenir de monocristal de l'espèce monoréduite. En revanche, des cristaux de l'espèce diréduite se sont formés et ont été analysés aux rayons X. Le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\delta(\text{THF}) = 2.5 \text{ ppm}$ ) confirme la présence du dianion en solution en faible quantité. La formation de ce dianion est quantitative lorsqu'on réduit le macrocycle avec deux électrons. Le dianion a été cristallisé en présence de cryptant [2.2.2] qui "encapsule" le cation sodium.



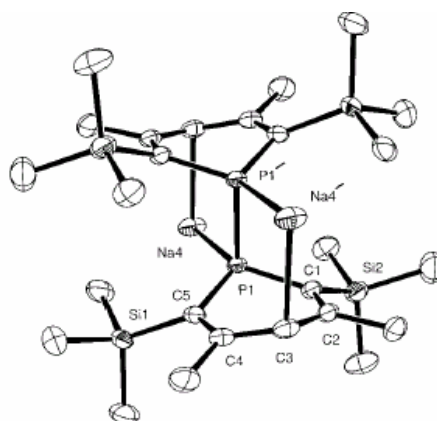
**Figure 2-2 :** Structure rayons X du macrocycle phosphoré **II-1** réduit à deux électrons par une solution de naphthalène sodium en présence de [2.2.2]. Les deux unités de  $[\text{Na}(2.2.2)]^+$  ne sont pas représentées pour des raisons de clarté.

La liaison P-P est plutôt longue (2,305 Å). Chaque atome de phosphore se trouve en dehors du plan défini par le système carbocyclique (angle de torsion :  $7,9^\circ$ ), formant une structure de type phosphacyclohexadiényle (figure 2-2). Des calculs DFT ont été effectués sur les espèces neutre, mono et di réduite du calix 2. Les plans carbocycliques sont parallèles dans les trois structures. Les angles Si-O-Si diminuent de  $158,02^\circ$  (neutre) à  $152,73^\circ$  (monoréduit) et à  $140,06^\circ$  (diréduit), tandis que la distance P-P raccourcit, passant successivement de 3,724 Å (neutre) à 2,763 Å (monoanion) et à 2,368 Å (dianion). Ce comportement indique clairement la formation d'une liaison  $\text{P}\cdot\text{P}$  à un électron par réduction mono électronique. La HOMO (figure 2-3) et la LUMO du macrocycle neutre sont principalement constituées du système  $\pi$  des deux cycles et ne montrent aucune participation des ponts Si-O-Si. La SOMO du monoradical, qui possède la même symétrie que la LUMO du macrocycle neutre, est principalement localisée sur les deux orbitales  $p_z$  des atomes de phosphore, qui se recouvrent. L'électron célibataire peuple une orbitale liante entre les deux atomes de phosphore.



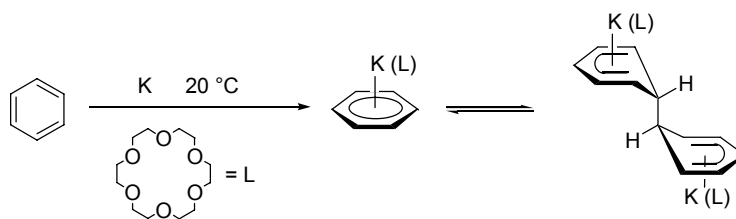
**Figure 2-3 :** a) HOMO de **II-1** neutre , b) SOMO de **II-1** monoréduit

Pour évaluer l'influence de la contrainte de cycle sur le processus de formation de liaisons P•P à un électron et P-P à deux électrons, il était instructif d'étudier la réduction d'une entité monomérique. La (3,5)-diméthyl-(2,6)-bis(triméthylsilyl)phosphinine **II-2** a été choisie.<sup>[1]</sup> Le spectre RPE de la réduction monoélectronique de **II-2** montre un doublet de quintuplet caractéristique d'un couplage avec un noyau  $^{31}\text{P}$  (spin  $1/2$ ), un proton (spin  $1/2$ ) ainsi qu'un noyau  $^{23}\text{Na}$  (spin  $3/2$ ). L'électron est donc délocalisé sur le cycle phosphinine et l'ion sodium est à proximité. Un dimère dianionique a également été obtenu par cristallisation. L'analyse rayons X révèle que les deux cycles phosphinine adoptent une conformation de type bateau : les atomes de phosphore adoptent une géométrie pyramidale (phosphine) et les atomes de carbone en position *para* sont liés aux contre-cations. Ces atomes ainsi que les deux phosphores s'écartent du plan. ( $\text{C}_4\text{-C}_2\text{-C}_1\text{-P}_1 = 20,4^\circ$  et  $\text{C}_1\text{-C}_5\text{-C}_4\text{-C}_3 = 9,6^\circ$ )

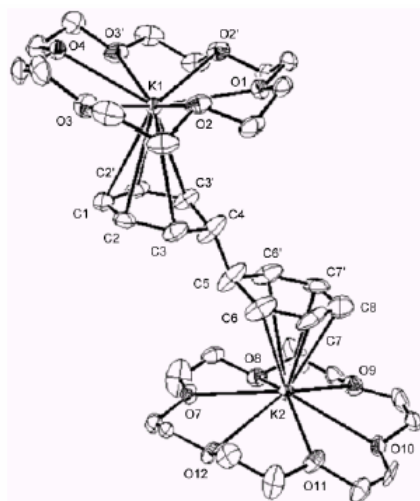


**Figure 2-4 :** Structure rayons X de la phosphinine **II-2** monoréduite dimérisée.

Cette structure ressemble à une autre découverte en 2001 par le groupe de Lappert<sup>[7]</sup>. A température ambiante, la réduction au potassium du benzène en présence de 18-C-6 a permis d'obtenir les cristaux d'un dimère. Comme pour le dimère de phosphinine **II-2** monoréduite, on observe une déformation en bateau du cycle.



**Schéma 2-3 :** Synthèse du dimère d'anions radicalaires benzéniques.

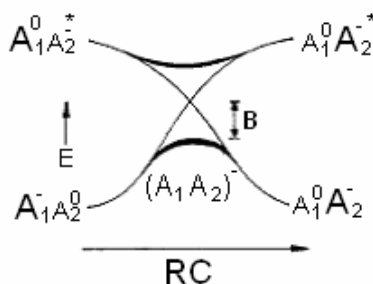


**Figure 2-5 :** Structure rayons X du dimère des anions radicalaires benzéniques.

La distance  $C_{sp^3}-C_{sp^3}$  est de 1,461(11) Å. En solution, cette liaison est facilement rompue pour donner l'anion radicalaire  $C_6H_6^{\cdot-}$  qui peut être observé en RPE (heptuplet,  $g = 2,0067$ ,  $a_H = 3,63$  G). L'intérêt d'une telle structure réside dans les perspectives qu'elle ouvre dans la compréhension des phénomènes de conduction dans le graphite. En effet, dans la structure de ce composé, les cycles benzéniques sont empilés d'une façon parallèle comme dans le graphite. Néanmoins, pour trouver une explication satisfaisante, des recherches plus profondes seront nécessaires, notamment pour obtenir une liaison monoélectronique.

Ces études illustrent parfaitement les principes mis en avant par Pauling pour former des liaisons à un électron<sup>[3]</sup> : lorsqu'un électron est partagé par deux atomes, l'énergie de résonance entre les formes où l'électron est proche d'un atome ou proche de l'autre stabilise le système. Ainsi une liaison est créée lorsque deux électrons sont partagés, même lorsque les deux atomes mis en présence sont très différents. En revanche lorsqu'un seul électron est partagé, ce phénomène de résonance n'est plus suffisant pour compenser une éventuelle différence de charge entre atomes. Il en découle que "une liaison stable à un électron ne peut être formée que s'il y a deux états électroniques concevables du système avec à peu près la même énergie, les deux états différant par le fait que dans l'un l'électron est proche d'un atome, dans l'autre proche de l'autre".<sup>[3]</sup> En somme pour observer une telle liaison il faut concevoir un système symétrique et relativement rigide qui maintienne les deux centres à lier proches l'un de l'autre. Ces liaisons sont intéressantes à étudier car on peut les voir comme l'état de transition figé d'un transfert monoélectronique par sphère interne. En

effet, d'après la théorie développée par Shaik et Eberson,<sup>[8]</sup> il existe une alternative à la vision classique des théoriciens qui envisageaient avant eux les transferts électroniques comme devant se dérouler en sphère externe (i.e. sans formation de liaisons ou via des liaisons très faibles). Ils démontrent, par des arguments très simples basés sur l'étude du diagramme de corrélation d'un transfert électronique (figure 2-6) et sur une étude orbitale, que l'état de transition d'un tel transfert correspond à un croisement évité. Son énergie de stabilisation B est d'autant plus grande que le recouvrement entre la LUMO de l'espèce neutre et la SOMO de l'espèce radicalaire est important. Ce recouvrement traduit l'existence d'une liaison à un électron dans l'état de transition.

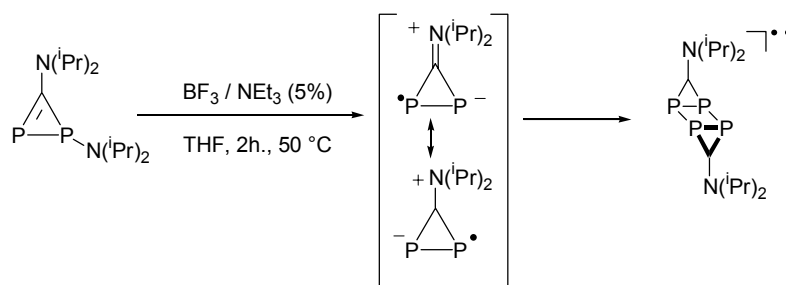


**Figure 2-6 :** Diagramme de corrélation théorique du transfert électronique  $A_1^- + A_2^0 \rightarrow A_1^0 + A_2^-$  (figure empruntée à la référence<sup>[8]</sup>). La coordonnée réactionnelle (RC) correspond à la modification géométrique nécessaire pour passer de  $\{A_1$  (géométrie radical) +  $A_2$  (géométrie neutre) $\}$  à  $\{A_1$  (géométrie neutre) +  $A_2$  (géométrie radical) $\}$ .

Les transferts monoélectroniques constituent les étapes élémentaires des mécanismes radicalaires mais aussi de la formation de liaisons à deux électrons. Ces nouveaux types de liaisons sont également très étudiées dans la perspective de fabriquer des matériaux aux propriétés magnétiques, conductrices et/ou supraconductrices nouvelles. La découverte de liaison C-C et/ou N-N à un électron est encore à ce jour une gageure.

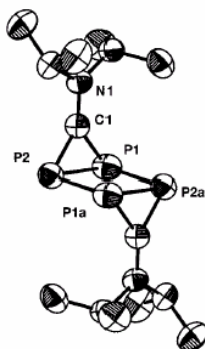
## 2) Introduction bibliographique : les interactions électroniques à plus de 2 centres en chimie du groupe principal

Le groupe de Guy Bertrand a isolé en 1998 un composé qui contient formellement deux liaisons P-P à un électron.<sup>[9]</sup> Il est synthétisé à partir du 1*H*-diphosphirène qui réagit en présence de quantités catalytiques de  $\text{BF}_3/\text{NEt}_3$ .



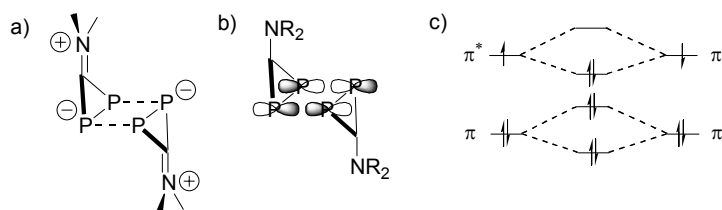
**Schéma 2-4 :** Synthèse du radical diphosphirényle et son dimère stable.

Ce radical dimérise pour former un composé diamagnétique analysé aux rayons X. Les deux cycles C-P-P à trois chaînons sont presque perpendiculaires au rectangle formé par les quatre atomes de phosphore ( $P_4/P_2C : 97^\circ$ ). Tandis que les liaisons C-N sont presque des doubles liaisons, les liaisons P-P entre les deux cycles à trois chaînons sont très longues (2,634 Å). Cette valeur est cependant plus petite que le double rayon de van der Waals (3,8 Å), on peut donc considérer que ce sont des liaisons.



**Figure 2-7 :** Structure rayons X du dimère de diphosphirényle

Afin d'obtenir une meilleure compréhension de la formation de cette molécule, des calculs *ab initio* ont été effectués. Les résultats montrent que la structure qui décrit le mieux le monomère est une espèce zwitterionique. La dimérisation du radical diphosphirényle est due à une interaction SOMO-SOMO de type  $\pi^*-\pi^*$ . Un système à quatre centres avec six électrons  $\pi$  donne la meilleure représentation de la structure  $P_4$ . On peut voir chaque liaison P-P entre les deux cycles à trois chaînons formellement comme une liaison à un électron. Mais il est plus juste de dire que l'on a une paire d'électrons délocalisée sur 4 centres dans la mesure où les deux électrons sont dans la même orbitale (la molécule est diamagnétique).

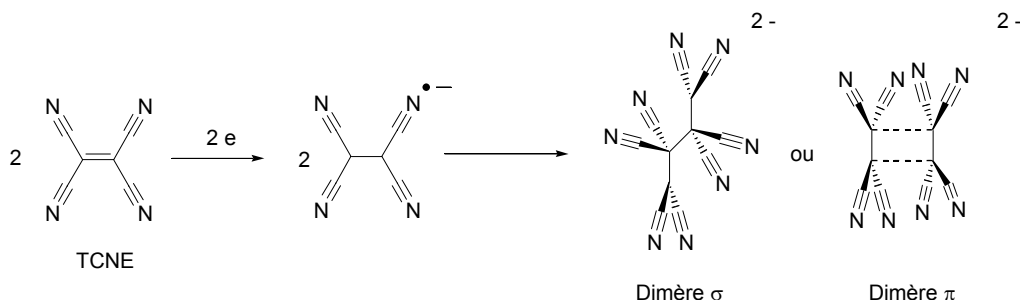


**Schéma 2-5 :** a) Structure de Lewis proposée pour le dimère b) Interaction  $\pi^*-\pi^*$  dans les deux monomères c) Diagramme orbitalaire pour la dimérisation du radical diphosphirényle.

Depuis une quinzaine d'années, différents groupes se sont intéressés à la chimie du tétracyanoéthylène (TCNE).<sup>[10-13]</sup> Le TCNE est une molécule très étudiée pour ces propriétés électroniques en chimie des métaux organiques, des supraconducteurs et des aimants moléculaires. En effet, il est un fort accepteur électronique et il forme des radicaux stables dans des structures de sels de transfert d'électrons. Lors de sa complexation à un métal, le TCNE oxyde ce dernier et devient un radical,  $[TCNE]^{\bullet-}$ . Dans ces structures, le  $[TCNE]^{\bullet-}$  prend des formes dimériques soit en formant

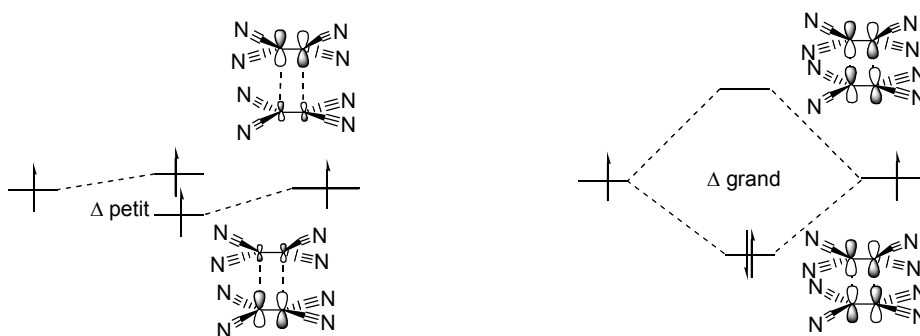


une liaison  $\sigma$ , soit par une interaction  $\pi$ , et ce même si elles sont *a priori* défavorisées pour cause de répulsion électrostatique induite par la charge sur les radicaux anions.



**Schéma 2-6 :** Structures dimériques de radicaux anions de TCNE.

La structure  $\sigma$  dimérique est due à la formation d'une liaison  $\sigma$   $C_{sp^3}-C_{sp^3}$  de 1,6 Å classique bien qu'un peu longue. La structure  $\pi$  provient du recouvrement  $\pi$  des orbitales  $p_z$  des carbones centraux. En 2000,<sup>[14]</sup> Miller *et coll.* ont décrit un complexe de  $Tl^+[TCNE]^{•-}$  dont la structure rayon X révèle que les  $[TCNE]^{•-}$  se dimérisent en  $\pi$   $[TCNE]_2^{2-}$  qui forment des chaînes 1-D avec une distance intradimère de 2,87 Å et une distance extradimère de 3,29 Å. Des calculs d'énergie<sup>[15]</sup> *ab initio* réalisés sur la molécule de  $K_2[TCNE]_2$  ont complété cette étude : la présence du contre cation est essentielle pour permettre à cette interaction, *a priori* répulsive, d'avoir lieu. Des calculs DFT ont également permis de mieux comprendre la configuration électronique du dimère  $\pi$   $[TCNE]_2^{2-}$  obtenu. Lorsque la distance entre les deux  $[TCNE]^{•-}$  est très longue ( $> 2,9$  Å), les deux SOMOs se mélangent peu et la différence d'énergie entre l'orbitale liante et antiliante est faible : on observe un état triplet, on a formé deux liaisons à un électron. A plus courte distance, l'interaction liante devient plus forte et on observe la formation d'une vraie interaction à deux électrons :  $Tl_2[TCNE]_2$  ( $r=2,874$  Å). La formation de cette liaison se traduit par l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption en UV/visible à  $15300\text{ cm}^{-1}$ .



**Schéma 2-7 :** Orbitales frontières du dimère  $\pi$   $[TCNE]_2^{2-}$  à courte et à longue distance.

Au cours du présent travail doctoral, nous avons envisagé plusieurs façons de contribuer à ce domaine de la chimie. L'étude du macrocycle de calix 2 de phosphinine qui a permis de mettre en évidence la formation de la liaison  $P\bullet P$  à un électron amenait à s'interroger sur la formation de telles interactions dans des structures moins contraintes. Il a également été tenté de réaliser une interaction à un électron et trois centres phosphorés à partir d'un macrocycle à trois entités phosphinines cette fois.

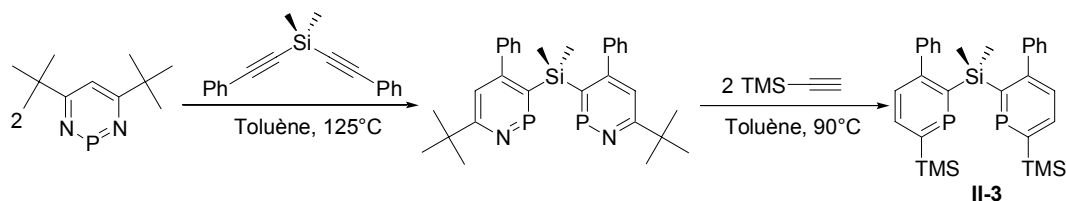
Enfin, nous avons mis en œuvre la synthèse et l'étude de la réduction de macrocycle à deux unités benzène et pyridine pour aller vers les premières liaisons C•C et N•N à un électron.

### 3) Etude de systèmes à deux unités phosphinines peu contraints : la bis et la mono-phosphinine<sup>[16]</sup>

Quel est l'effet des bras du calix 2 sur l'isolation de la liaison à un électron ? Pour tenter de répondre à cette question, nous avons réalisé la synthèse de molécules présentant un bras entre deux unités phosphinines, puis "plus de bras", c'est-à-dire celle d'un monomère de phosphinine.

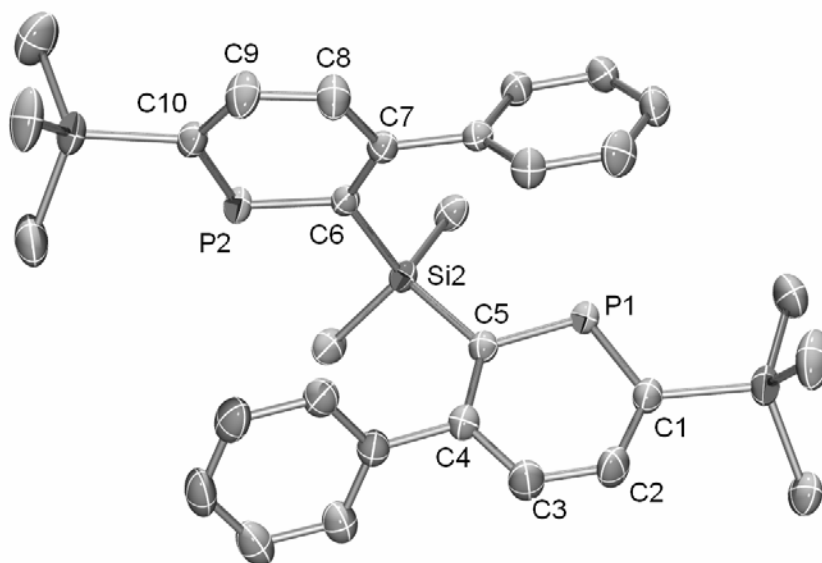
#### i. Synthèse des composés étudiés

La synthèse de la bis-phosphinine **II-3** a été publiée en 1997 par Le Floch *et al.*<sup>[17]</sup> Elle utilise la méthode traditionnelle du laboratoire pour synthétiser des phosphinines fonctionnelles (I-A). On fait réagir sur la diaza-phosphinine un demi équivalent du bis(phenylethynyl)diméthylsilane<sup>[18]</sup> puis un équivalent de triméthylsilylacétylène. On obtient **II-3** avec un rendement de 60 %.



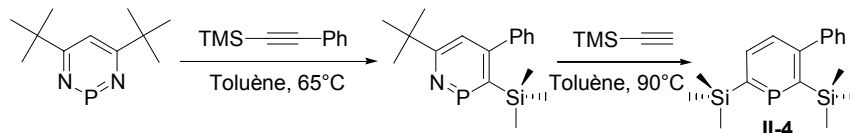
**Schéma 2-8 : Synthèse de la bis-phosphinine **II-3**.**<sup>[17]</sup>

Cette molécule a pu être cristallisée (figure 2-8). Sur la structure, on observe que les phosphores sont éloignés l'un de l'autre et pointent dans des directions différentes de l'espace. On remarque également que le bras qui relie les deux phosphinines est très peu contraint : l'angle C<sub>Phos</sub>-Si-C<sub>Phos</sub> est de 111,9° ce qui est très proche de la valeur théorique de 109° obtenue s'il était parfaitement tétraédrique.



**Figure 2-8 : Structure rayons X de la bis-phosphinine **II-3**.**

La synthèse de la mono-phosphinine **II-4** utilise le même principe et ne présente aucune difficulté particulière (rendement 43 %). Le choix de cette molécule dissymétrique résulte du désir de comparer la molécule **II-3** avec un modèle monomérique qui lui ressemble autant que possible.



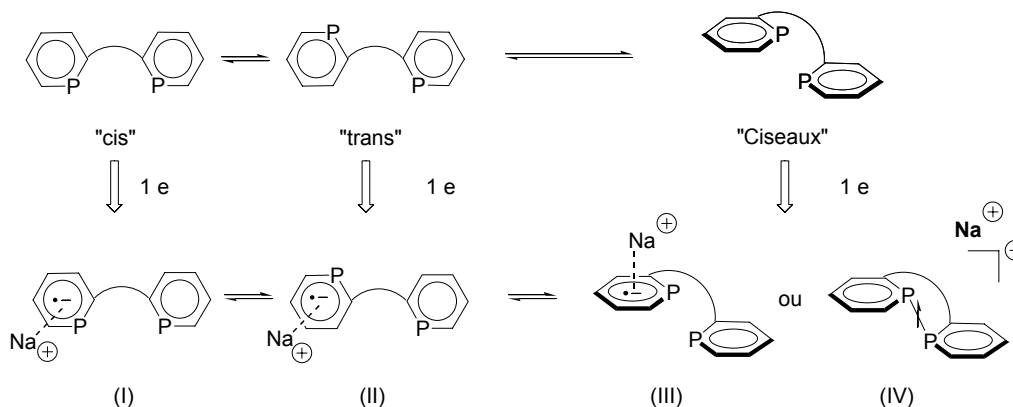
**Schéma 2-9 : Synthèse de la mono-phosphinine **II-4**.**

Les composés **II-3** et **II-4** ont été étudiés en RPE. Différentes méthodes de réduction sont testées sur chaque molécule :

- La réduction par électrochimie : méthode plutôt douce où quelques molécules seulement dans la solution seront réduites.
- La réduction sur miroir de métal alcalin (Li, Na ou K) : la réduction se passe de façon hétérogène et assez violente car la surface du métal est activée.
- La réduction par naphthalénure de sodium : la réduction a lieu de façon homogène. La quantité de réducteur est connue en théorie.
- Dans les deux derniers cas, il est possible d'ajouter des cryptants (18-C-6 ou [2,2,2] par exemple) qui vont modifier l'interaction entre les radicaux anions et les cations métalliques.

## ii. Etude RPE de la bisphosphinine **II-3**.\*

La bis-phosphinine **II-3** ne possède qu'un seul bras ce qui lui permet d'adopter des conformations différentes présentées schéma 2-10. L'étude du calix 2, nous permet d'anticiper que la formation de la liaison P•P ne sera possible que si les deux orbitales  $p_z$  de l'atome de phosphore peuvent se recouvrir. Toutes les conformations de la molécule ne permettent pas ce recouvrement, seule la conformation "ciseau" en est capable. Mais cette dernière impose une tension angulaire dans la molécule au niveau de la jonction entre les cycles qui sera discutée plus loin.



**Schéma 2-10 : Conformations possibles pour la bis-phosphinine et possibilités de former une liaison à 1 électron.**

Les expériences de réduction analysées en RPE ont montré que la liaison P•P à un électron peut se former. En fonction des conditions expérimentales, on observe sa formation exclusive ou bien un mélange de liaison P•P et de radical dont l'électron est localisé sur un cycle phosphinine. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2-1.

Réducteur	Température	Signal observé
Miroir de potassium	200 K (solution liquide)	dd ( $T_p=40$ G, $T_H=8,5$ G) t ( $T_{p,p}=4$ G)
	120 K (solution gelée)	t ( $T_{p,p}=27$ G)
Electrochimie	200 K (solution liquide)	dd ( $T_p=40$ G, $T_H=8,5$ G) t ( $T_{p,p}=4$ G)
	120 K (solution gelée)	t ( $T_{p,p}=27$ G)
Naphtalénure de sodium (équimolaire)	200 K (solution liquide)	t ( $T_{p,p}=4$ G)
	120 K (solution gelée)	t ( $T_{p,p}=27$ G)
Miroir de potassium en présence de 2.2.2 (équimolaire)	200 K (solution liquide)	t ( $T_{p,p}=4$ G)
	120 K (solution gelée)	t ( $T_{p,p}=27$ G)

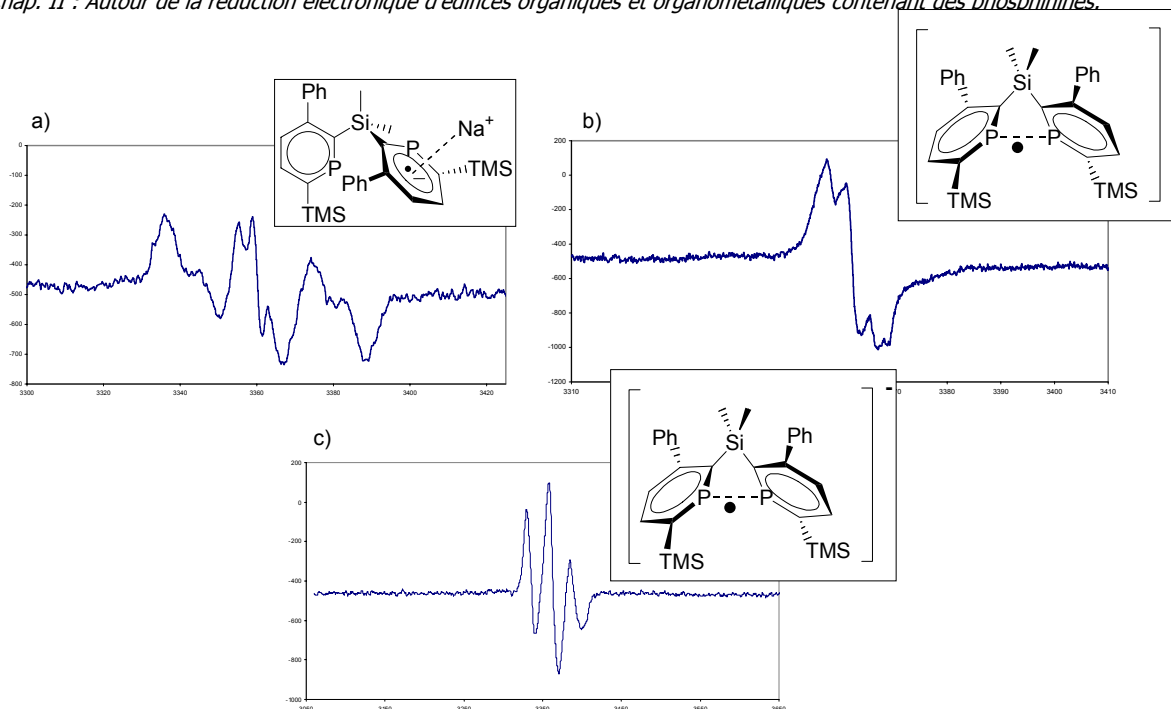
**Tableau 2-1 :** Résultats des expériences de RPE réalisés sur la bis-phosphinine. Ces expériences ont été réalisées dans le THF avec une concentration de  $10^2 \text{ mol.L}^{-1}$ . La première constante de couplage notée  $T_p$  correspond au couplage de l'électron avec le phosphore et la seconde notée  $T_H$  avec le proton en position *para*.

En fonction des conditions expérimentales, on observe 2 types de signaux :

✓ Un doublet de doublets ( $T_p=40$  G,  $T_H=8,5$  G, intensités 1-1-1-1, figure 2-9 a)), qui correspond au fait que l'électron "voit" un atome de phosphore et le proton en position *para*. Ce signal est caractéristique d'un radical de mono-phosphinine : ce signal révèle donc la présence des radicaux (I), (II) et/ou (III).

✓ Un triplet ( $T_{p,p}=4$  G à 200 K et  $T_{p,p//}=27$  G à 120 K, intensités 1-2-1, figures 2-9 b) et c)) qui correspond au fait que l'électron "voit" deux atomes de phosphore. Ce signal est caractéristique d'une liaison P•P à un électron : on est donc en présence de la forme (IV). On note que la constante de couplage avec les deux atomes de phosphore passe de 4 à 27 G lorsque l'on gèle la solution. Ce phénomène est dû au fait que, lorsque l'on gèle une solution, on fait intervenir dans le couplage des variables qui dépendent de l'anisotropie et qui sont moyennées à 0 en solution. Ceci ne signifie pas que les deux espèces observées sont différentes.

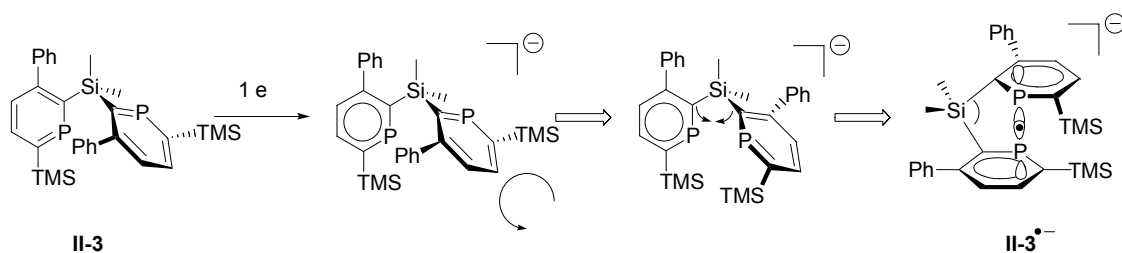
Ces expériences sont réversibles : on peut remonter en température après avoir observé un spectre en solution gelée, on recueille à nouveau le signal à 200 K.



**Figure 2-9 :** Spectres RPE de la bis-phosphinine a) miroir de potassium à 200 K :  $dd$  ( $T_p=40$  G,  $T_H=8.5$  G) et  $t$  ( $T_{p,p}=4$  G); b) naphthalénure de sodium à 200 K :  $t$  ( $T_{p,p}=4$  G); c) naphthalénure de sodium à 120 K (gelé) :  $t$  ( $T_{p,p}=27$  G). (Sur ces spectres, les figures de couplages sont difficiles à voir. Ceci est dû au fait que les constantes de couplage sont petites devant la largeur des raies : les raies se superposent.)

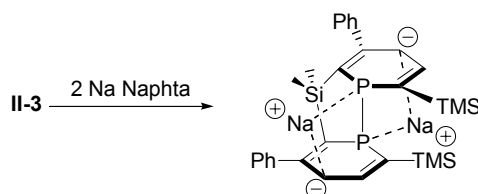
En somme, on observe la formation unique du triplet et donc de la liaison à un électron, soit à basse température, soit en phase liquide en présence de cryptant ou de naphthalène. En revanche, en l'absence de ces derniers et à 200 K, on observe un mélange de liaisons à un électron et de monoradical localisé où l'électron est localisé sur l'un des deux cycles. On peut interpréter la disparition des formes (I), (II) et (III) à basse température par le fait qu'elles sont moins favorisées énergétiquement. La forme (IV) est plus stable et, lorsque l'agitation thermique, diminue on tombe dans ce minimum. Par ailleurs, le naphthalène ou le cryptant permettent d'éloigner le contre-cation sodium du bicyclic, ce qui déstabilise la localisation de l'électron sur un noyau unique. La forme (IV) est alors observée uniquement.

La formation de la liaison  $P\bullet P$  à 1 électron suppose que les orbitales  $p_z$  des deux atomes de phosphore se recouvrent. Or comme le montre le schéma 2-11, un tel recouvrement suppose que l'angle  $C_{Phos}-Si-C_{Phos}$  diminue, ce qui crée une contrainte de cycle. Cette contrainte, bien qu'importante, n'empêche pas la formation de la liaison.



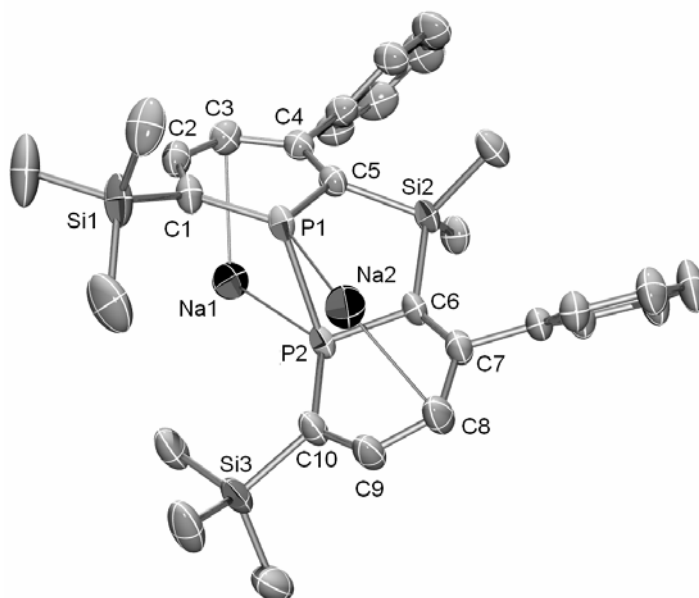
**Schéma 2-11 :** Formation de la liaison P•P à partir de **II-3** et description des contraintes spatiales imposées par cette liaison.

La réduction à deux électrons de la bisphosphinine **II-3** a pu également être étudiée. Elle a été effectuée avec deux équivalents de naphthalénure de sodium. On s'attend à observer une structure dianionique avec une liaison à 2 électrons comme le propose le schéma 2-12. Des spectres RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{31}\text{P}$  dans le THF  $d_8$  ont été enregistrés. Le déplacement  $^{31}\text{P}$  de 22 ppm atteste de la rupture de l'aromaticité dans les cycles phosphinine.



**Schéma 2-12 :** Equation-bilan de la di-réduction de la bis-phosphinine **II-3**.

Une structure du dianion de bis-phosphinine réduit par naphthalénure de sodium a été obtenue (figure 2-10). Elle confirme que, lorsque la liaison P-P se forme, elle cause une contrainte de cycle.

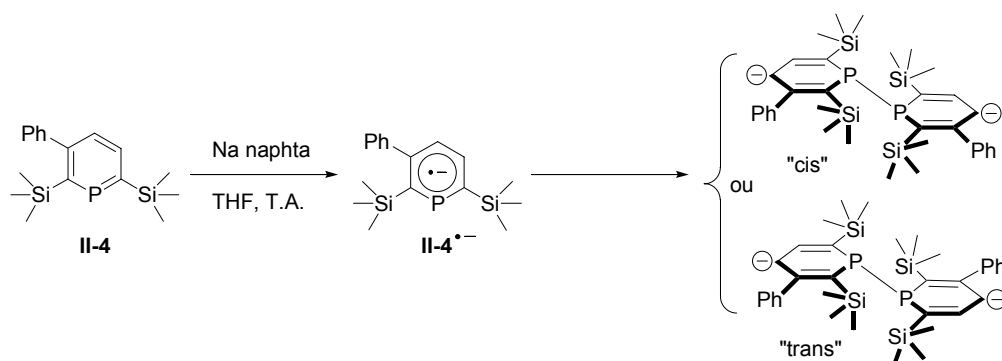


**Figure 2-10 :** Structure RX du dianion **II-3 $^{2-}$**  (Les molécules de solvant ont été omises pour plus de clarté – Une molécule d'éther est coordonnée au sodium Na1, et une demi molécule d'éther et une demi molécule de THF à Na2).

L'angle  $C_{Phos}-Si-C_{Phos}$  dans la molécule di-réduite est de  $99,0^\circ$ . La formation de la liaison a donc provoqué une diminution de  $12^\circ$  de cet angle. La longueur de la liaison P-P est de  $2,389 \text{ \AA}$ . C'est une distance assez longue si on la compare à celle de la liaison P-P ( $2,305 \text{ \AA}$ ) observée dans le cas du calix 2 réduit à deux électrons, ce qui s'explique bien au regard des contraintes de cycle que l'on vient d'évoquer.

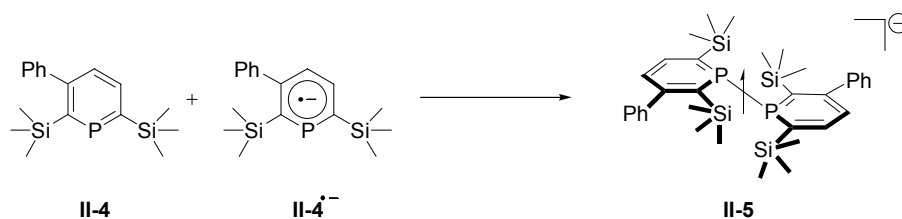
### iii. Etude RPE de la mono-phosphinine **II-4**. \*

Nous nous sommes ensuite intéressés à la réduction d'une monophosphinine pour savoir si des résultats intéressants peuvent être obtenus en l'absence de bras. Du fait de la dissymétrie de la molécule, une réduction équimolaire de la phosphinine **II-4** dans le THF avec du naphthalénure de sodium donne deux pics larges en RMN  $^{31}P$ , en proportion 1:4 ( $\delta = -77,12$  et  $-82,8$  ppm resp.) que l'on peut interpréter comme la conformation *cis* ou *trans* de dimère dianionique formé à partir de la réduction à un électron de la mono-phosphinine.



**Schéma 2-13 : Réduction mono électronique de la mono-phosphinine **II-4**.**

Lorsque la réaction est effectuée avec  $\frac{1}{2}$  équivalent de naphthalénure de sodium, une analyse RPE permet de mettre en évidence la formation du dimère **II-5** où les deux phosphinines sont reliées par une liaison P-P à un électron résultant de la réaction du radical anion **II-4** $^{\bullet-}$  sur la phosphinine neutre **II-4**.



**Schéma 2-14 : Réduction électronique à un demi équivalent de la mono-phosphinine et formation du dimère **II-5**.**

Les résultats des expériences de RPE sont rassemblés dans le tableau 2-2.

Réducteur	Température	Signal observé
Miroir de potassium	200 K (solution liquide)	parasite
	120 K (solution gelée)	parasite
Electrochimie	200 K (solution liquide)	dd ( $T_P=41$ G, $T_H=6$ G) + parasite
	120 K (solution gelée)	d ( $T_{P,P}=144$ G) + parasite
Naphtalénure de sodium (équimolaire)	200 K (solution liquide)	dd ( $T_P=41$ G, $T_H=6$ G)
	120 K (solution gelée)	t ( $T_{P,P}=27$ G)
Naphtalénure de sodium en présence de 2.2.2 (équimolaire)	200 K (solution liquide)	dd ( $T_P=41$ G, $T_H=6$ G)
	120 K (solution gelée)	t ( $T_{P,P}=27$ G) et d ( $T_{P,P}=144$ G)

**Tableau 2-2 :** Résultats des expériences de RPE réalisées sur la mono-phosphinine dans le THF avec une concentration de  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

En fonction des conditions expérimentales, on observe 3 types de signaux :

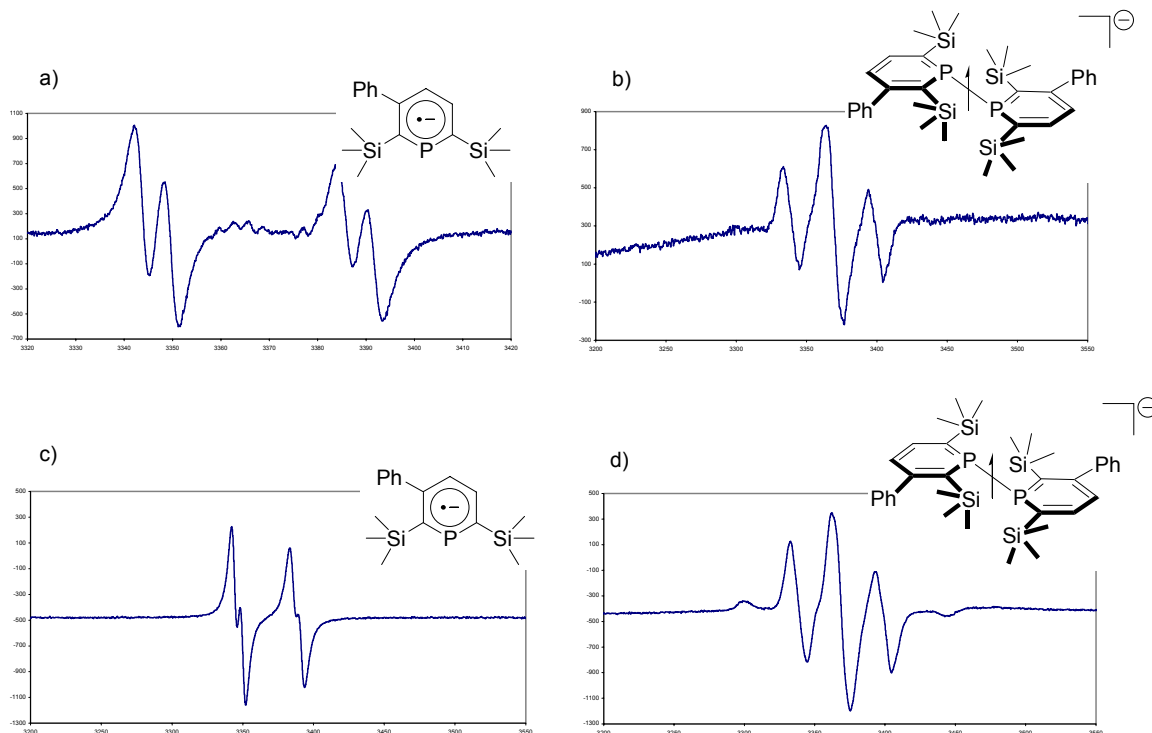
✓ Un signal parasite qui diffère d'une expérience à l'autre : il provient sans doute d'une dégradation de la molécule due, dans le cas du potassium à une réduction trop forte, dans le cas de l'électrochimie à la présence possible de traces d'eau dans le montage.

✓ Un doublet de doublets à 200 K ( $T_P=41$  G,  $T_H=6$  G) caractéristique d'un radical de mono-phosphinine (figure 2-11 a) et c)). Il résulte du couplage de l'électron avec l'atome de phosphore et l'atome d'hydrogène en *para*. Ce doublet de doublets devient un simple doublet ( $T_{P//}=144$  G) en solution gelée, la sous-structure n'étant plus visible. Ce signal révèle donc la présence du radical anion **II-4<sup>•-</sup>**.

✓ Un triplet en solution gelée ( $T_{P,P//}= 27$  G) caractéristique d'une liaison **P•P** à un électron (figure 2-11 b) et d)). Il résulte du couplage de l'électron avec les deux atomes de phosphore. On a obtenu le composé **II-5** et donc une liaison à 1 électron.

Il est à noter que ces expériences sont également réversibles.





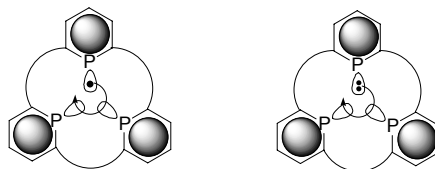
**Figure 2-11 :** Spectres RPE de la mono-phosphinine : a) naphthalénure de sodium à 230 K : dd ( $T_P=41$  G,  $T_H=6$  G); b) naphthalénure de sodium à 120 K (gelé) : t ( $T_{P,P}=27$  G); c) naphthalénure de sodium en présence de 2,2,2 à 240 K : dd ( $T_P=41$  G,  $T_H=6$  G); d) naphthalénure de sodium en présence de 2,2,2 à 120 K : t ( $T_{P,P}=27$  G).

L'expérience au miroir de potassium n'est pas exploitable en raison de la présence d'un signal parasite. En électrochimie et avec du naphthalénure de sodium, à température ambiante, la réduction de la mono-phosphinine donne du radical anion. Par contre, en fonction des conditions expérimentales lorsque l'on passe en solution gelée, le résultat diffère. Dans l'expérience d'électrochimie, on observe un doublet caractéristique du mono radical anion (pas de liaison P•P). Les deux expériences avec le naphthalénure de sodium en solution gelée montrent qu'une liaison P•P à un électron se forme puisqu'on observe un triplet. Encore une fois, comme dans le cas de la bisphosphinine, la présence de molécules comme le cryptant ou le naphthalène favorise la formation de la liaison à un électron par éloignement au contre cation. A 200 K et quelle que soit l'expérience, on ne peut observer la liaison à un électron, vraisemblablement du fait de l'agitation thermique qui ne permet pas de maintenir les deux cycles proches l'un de l'autre, alors que c'est le cas en solution gelée (en présence de cryptant ou de naphthalène).

En somme, avec la mono phosphinine **II-4**, on observe la formation d'une liaison P•P à un électron conditionnée par la température : en solution gelée, on n'observe que la liaison, à température ambiante, celle-ci est rompue. Le mono anion **II-4<sup>•-</sup>** agit donc comme un interrupteur thermique. Par ailleurs la présence ou non d'un cryptant en solution inhibe partiellement ce comportement en isolant le mono anion des molécules neutres.

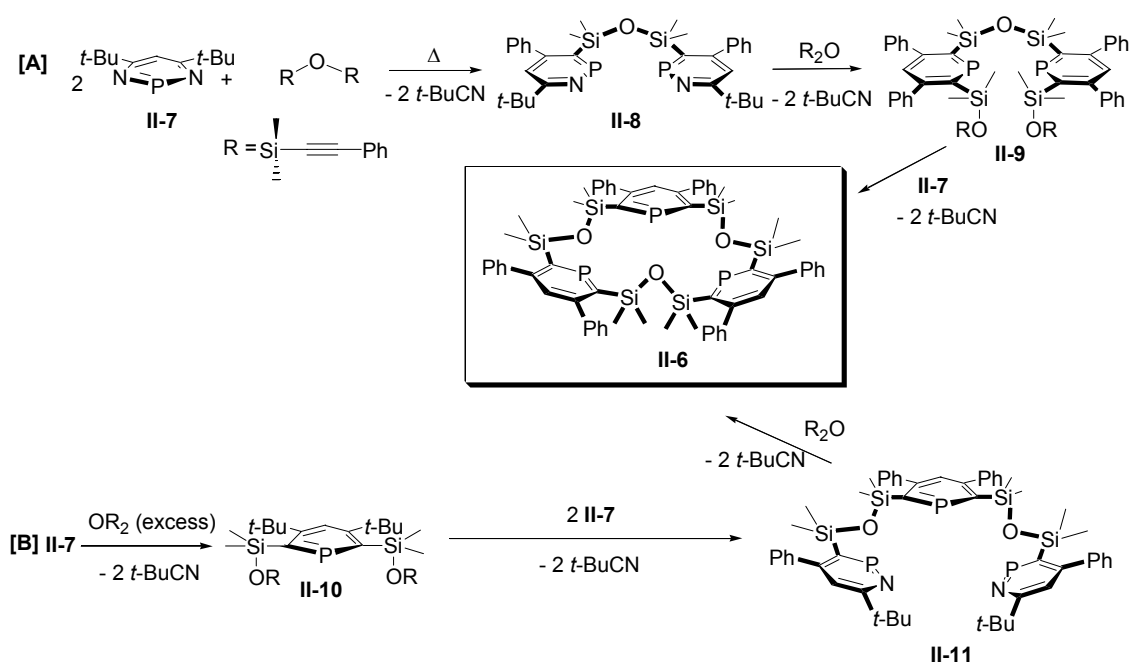
4) Etude de la réduction d'un macrocyle à trois entités phosphinines : **II-6**<sup>[19]</sup>

Au regard des travaux réalisés sur le Calix 2 en réduction, il semblait intéressant d'étudier une molécule à trois noyaux phosphinines. En effet les réduction à 2 électrons / 4 centres ont fait l'objet d'études récentes (cf II-A-2). Une interaction à 1 voire 2 électrons à trois centres serait une découverte d'un grand intérêt.



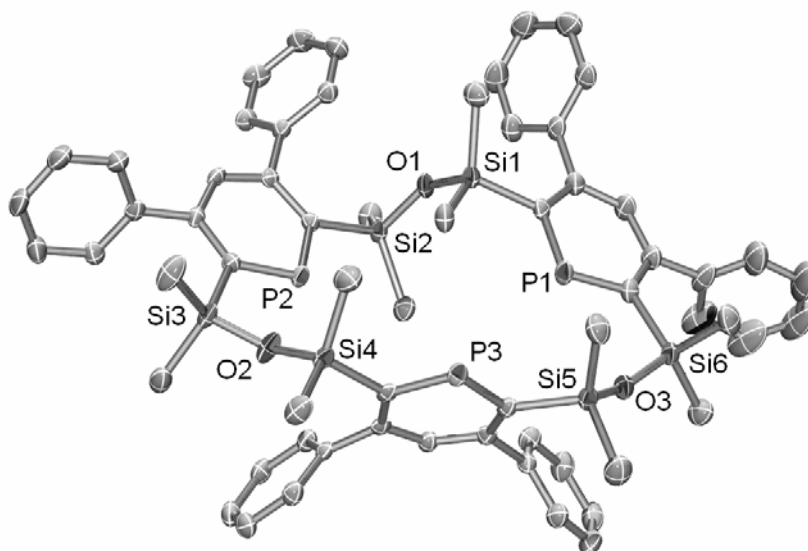
**Schéma 2-15** : Produits supposés de la réduction à 1 ou 2 électrons du calix 3 **II-6**.

Dans un premier temps, il fallait synthétiser le calix 3. Plusieurs méthodes étaient envisageables. Elles sont présentées dans le schéma 2-16. La voie **[A]** a tout d'abord été testée. La première étape a donné l'intermédiaire **II-8** dans de bonnes conditions mais l'étape suivante n'a pas permis d'aboutir au composé **II-9** de façon satisfaisante. On obtenait en effet un mélange de calix 2 (**II-1**) et d'autres produits non-identifiés. La prééminence du calix 2 s'explique bien par le fait que les deux sites réactionnels monoazaphosphinines sont très proches et favorise la cyclisation. La voie **[B]** a alors été envisagée. On a donc fait réagir le diyne en excès sur la diazaphosphinine **II-7** dans le toluène 5 heures à 110 °C pour donner la phosphinine **II-10**. Celle-ci peut être purifiée par chromatographie avant de réagir avec 2 équivalents de diazaphosphinine **II-7** à 50 °C 18 heures dans le toluène. La phosphinine bis (monoazaphosphine) **II-11** formée est très réactive, elle n'est caractérisée qu'en RMN <sup>31</sup>P. Enfin on ajoute au mélange un équivalent de diyne en conditions très diluées (5.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>) pour favoriser la cyclisation au détriment de la polymérisation puis on chauffe à 130 °C. La réaction est suivie en RMN <sup>31</sup>P, elle est très lente du fait de la faible concentration. Après deux semaines, la réaction est achevée et on sépare le produit par chromatographie. On recueille le macrocycle **II-6**, poudre blanche très stable, avec un rendement global satisfaisant de 15 %.



**Schéma 2-16 :** Trois voies de synthèse possibles du macrocyle calix 3 **II-6**.

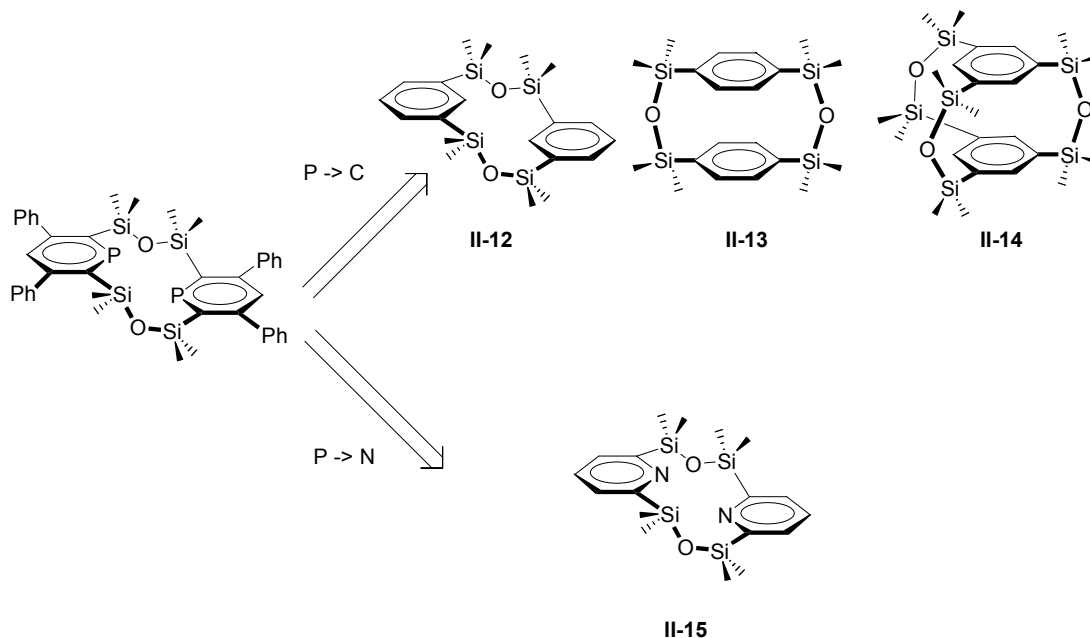
Le composé obtenu est très flexible : on observe un unique signal en RMN  $^{31}\text{P}$ , même à  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ . La structure rayons X du produit le confirme par ailleurs (figure 2-12). On remarque également sur la structure que la cavité formée est très large : les phosphores les plus proches sont distants de  $4,620\text{ }\text{\AA}$ . Les distances au sein des noyaux phosphinines sont équivalentes : la molécule n'est globalement pas contrainte. Malheureusement les résultats de réductions mono (RPE) et diélectronique (RMN et tentatives de cristallisation) n'ont jamais permis d'isoler de composés intéressants.



**Figure 2-12 :** Structure rayons X du Calix 3 **II-6**

### 5) Synthèse de cyclo et de pyridino-phanes et étude de leur comportement en réduction

Le second objectif de ce projet était de synthétiser des molécules azotées et carbonées analogues du calix **II-1** pour étudier leur comportement vis à vis de la réduction et tenter d'obtenir des liaisons N-N ou C-C à un électron.

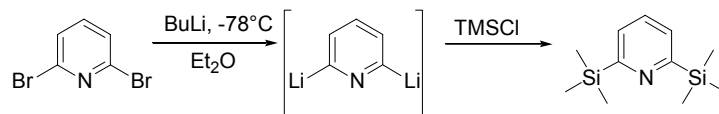


**Schéma 2-17** : Cyclophanes et pyridinophane analogues du calix 2.

Pour disposer de ces systèmes, il a fallu mettre au point de nouvelles voies de synthèse : en effet, si le composé **II-12** a déjà été synthétisé avec un rendement acceptable, les réactions connues qui permettent d'accéder aux macrocycles **II-13** et **II-14** ont des rendements médiocres. Il nous a semblé intéressant de mettre au point une voie générale de synthèse pour les trois composés. Le macrocycle à base d'unités pyridine **II-15** est quant à lui inconnu.

#### i. Synthèse du pyridinophane **II-15**<sup>[20]</sup>

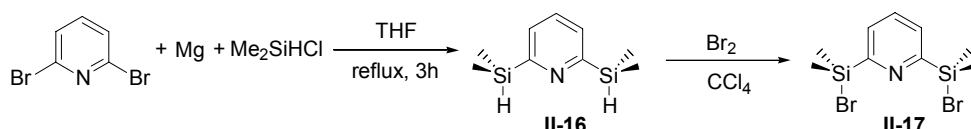
Les pyridinophanes siloxanés ne sont pas connus. Pour accéder au macrocycle **II-15**, il était nécessaire de fonctionnaliser la pyridine en position 2 et 6. Nous nous sommes alors intéressés à une publication de Davies parue en 1991<sup>[21]</sup> dans laquelle celui-ci décrit la synthèse d'une pyridine substituée en positions 2 et 6 par des groupes triméthylsilyls. A une solution de butyllithium en éther, un demi équivalent de (2,6)-dibromopyridine est ajouté à basse température. Il en résulte la formation d'une pyridine lithiée en positions 2 et 6. L'addition du chlorotriméthylsilane piège l'intermédiaire et forme la (2,6)-triméthylsilylpyridine avec un rendement excellent (91%).



**Schéma 2-18** : Synthèse de la (2,6)-bis(triméthylsilyl)pyridine

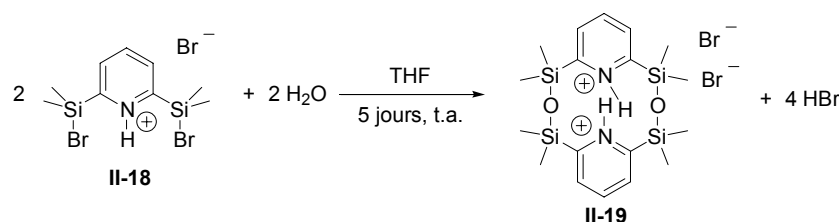
Mais pour parvenir au macrocycle convoité par cette voie, il faudrait accéder par exemple au (2,6)-bis-(halogéno-diméthylsilyl)-pyridine. Malheureusement nous avons constaté que cette réaction n'était pas compatible avec la présence d'un second groupement halogéné sur le silane.

Nous nous sommes donc tournés vers la réactivité des dérivés magnésiens. Plénio décrit en 1992 un accès à la pyridine fonctionnalisée en positions 2,6 par des groupes bromo-diméthyl-silyles par une réaction de type Barbier, suivie d'une bromation du composé **II-16** obtenu dans le tétrachlorométhane.<sup>[22]</sup> Cette réaction utilise des réactifs très accessibles : la (2,6)-dibromopyridine, du magnésium et le chlorodiméthylsilane.



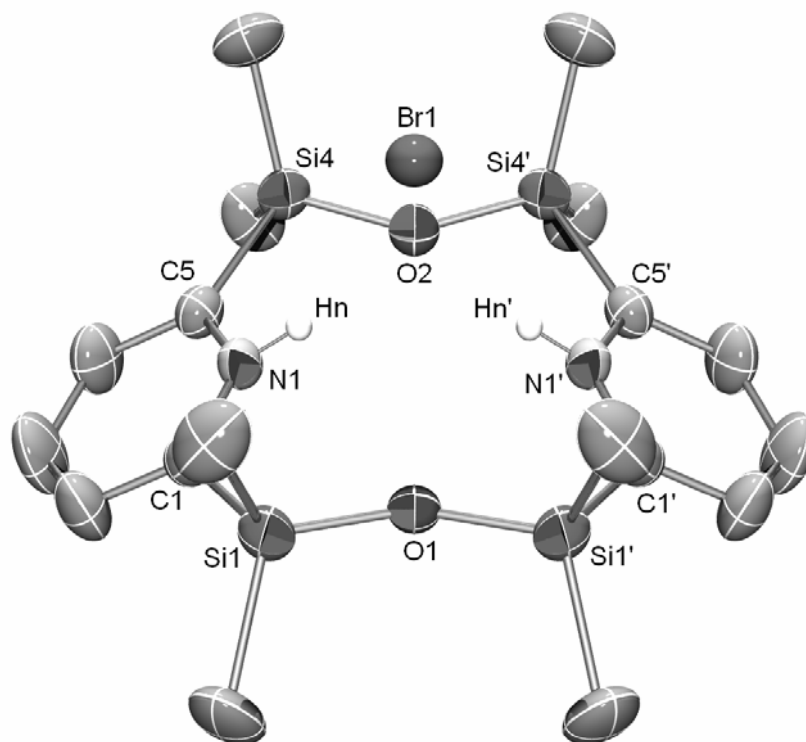
**Schéma 2-19** : Synthèse proposée par Plénio de la (2,6)-bis-(bromo-diméthylsilyl)-pyridine **II-17**.

**II-17** semblait être un bon point de départ de la synthèse du macrocycle pyridine. Nous avons reproduit la synthèse de Plénio et avons remarqué que pendant la bromation le dégagement d'acide bromhydrique protonait la pyridine pour donner, non pas le composé **II-17** mais le sel de pyridinium **II-18**. On exploite ensuite la réactivité de la liaison Si-Br vis à vis de l'eau.



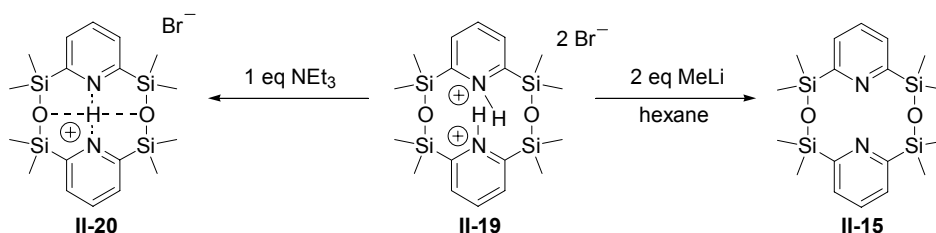
**Schéma 2-20** : Synthèse du macrocycle azoté **II-19**.

Naturellement, afin de favoriser la macrocyclisation devant la polymérisation, la concentration du mélange réactionnel est très faible (15 mmol/L). Le sel **II-19** précipite dans ces conditions et est isolé pur. Le rendement de cette macrocyclisation est très satisfaisant : 80%. Il est probable que la présence des deux protons capables d'interagir avec un anion bromé facilite la cyclisation par effet *template*. La structure RX de **II-19** est instructive à cet égard (figure 2-13). Elle montre que le macrocycle adopte une conformation en corolle, les deux atomes d'hydrogène pointant dans la même région de l'espace, vers le contre cation bromé qui est ainsi comme encapsulé dans la cavité formée par les quatre fonctions méthyles environnantes. Le second atome de brome est situé loin du cycle.



**Figure 2-13 :** Structure rayons X du macrocycle de bromure de pyridinium **II-19**. L'un des atomes de brome est situé loin du macrocycle et n'est pas représenté ici. Les deux atomes d'hydrogène liés à l'azote sont représentés.

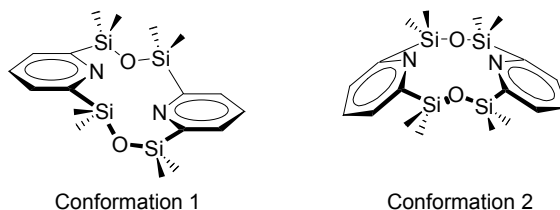
Pour accéder à la molécule neutre, analogue du macrocycle phosphoré, il faut trouver une méthode pour arracher les deux protons. De nombreux essais de déprotonation ont été menés. L'ajout d'un équivalent de triéthylamine conduit au macrocycle mono protoné **II-20**. Le macrocycle **II-20** s'est avéré très sensible à température ambiante, il se dégrade en quelques heures. L'ajout d'un second équivalent de triéthylamine conduit vraisemblablement à la cassure du macrocycle au niveau d'une liaison C-Si. Cette dégradation est certainement due à une hydrolyse.



**Schéma 2-21 :** Synthèse du macrocycle monoprotoné **II-20** et du macrocycle neutre **II-15**.

Des essais ont alors été effectués avec des organolithiens. Une telle méthode présente un inconvénient : le produit est insoluble dans le THF, l'éther ou l'hexane, solvants utilisés avec les organolithiens et la réaction doit donc se faire de façon hétérogène. Le méthyllithium dans l'hexane a donné entière satisfaction : la conversion est totale. Le produit **II-15** est obtenu pur avec un rendement de 55% à partir de la (2,6)-dibromopyridine de départ. Ce produit est très sensible à l'eau. Malgré de nombreuses tentatives, nous ne sommes pas parvenus à obtenir une structure du

macrocycle **II-15** mais nous avons effectué des calculs DFT (B3LYP/6-31G\*) pour savoir notamment quelle conformation le macrocycle adopte et quelle est la distance entre les deux atomes d'azote.

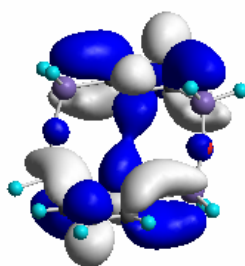


**Schéma 2-22 :** Conformations 1 et 2 possibles pour le macrocycle **II-15**.

Les calculs montrent que les deux conformations sont très proches en énergie. La conformation 1 est favorisée de 1,16 kcal/mol, ce qui n'est pas une valeur significative au regard de la marge d'erreur à prendre en compte. La distance entre les deux atomes d'azote est de 3,675 Å dans le cas de la conformation 1 et de 3,678 Å dans le cas de la conformation 2.

ii. Etude de la réduction du macrocycle de pyridine **II-15**. \*

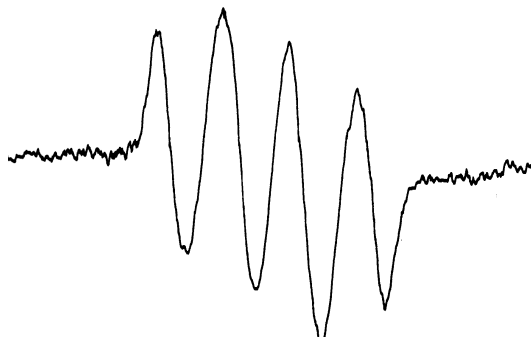
Les calculs DFT (B3LYP/6-31+G\*) effectués sur le macrocycle **II-15** réduit (dans lequel les groupements SiMe<sub>2</sub> ont été remplacés par des groupements SiH<sub>2</sub>) montre que sa SOMO possède une géométrie parfaite pour que la liaison à un électron entre les deux atomes d'azote se forme.



**Figure 2-14 :** Représentation de la SOMO du composé **II-15** réduit (dans lequel les groupements SiMe<sub>2</sub> ont été remplacés par des groupement SiH<sub>2</sub>) à un électron.

Nous avons tenté de réduire le macrocycle pyridine **II-15**. Différents réducteurs ont été testés : le naphthalénure de sodium, le naphthalénure de lithium et le potassium dans le THF. Dans le cas des naphthalénures métalliques, l'ajout s'accompagne de la formation d'un précipité blanc, alors qu'en général la réduction de ce type de composé s'accompagne plutôt de l'apparition d'une vive coloration. L'expérience avec le potassium ne semble pas avoir démarré du tout. Par contre un résultat a pu être obtenu avec du miroir de potassium à 200 K. Cette solution a été étudiée en RPE. Ce spectre montre un quadruplet d'intensité 1-2-2-1 qui est en fait d'un doublet de triplet (figure 2-15). Le doublet est dû au couplage du spin électronique avec l'hydrogène en *para* (spin 1/2) et le triplet au couplage avec l'azote (spin 1). Ceci montre que l'électron est localisé sur un noyau et un seul : il n'y a pas de liaison entre atomes d'azote. En présence d'un cryptant, le signal est identique. Nous n'avons donc pas pu mettre en évidence la formation d'une liaison N•N à un électron. Il est possible que les orbitales de

l'azote, moins diffuses que celles du phosphore interagissent trop peu dans un tel macrocycle pour partager un électron.

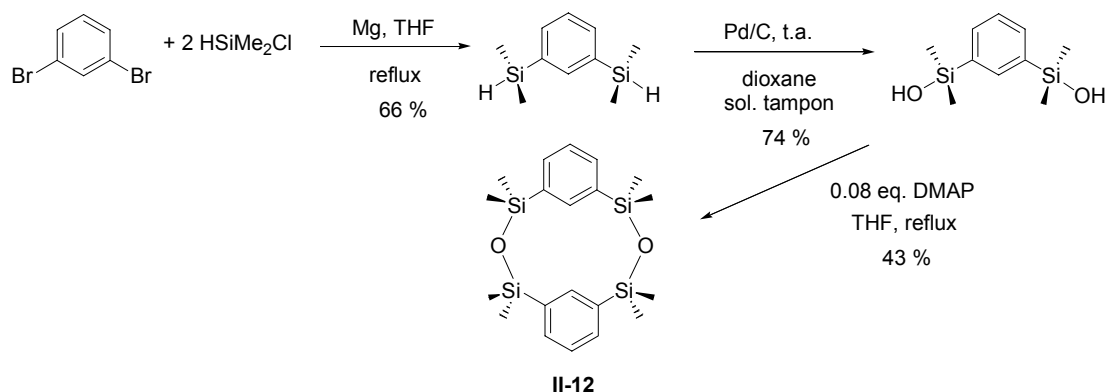


**Figure 2-15 :** Spectre RPE d'une solution à  $10^{-2}$  mol.mL<sup>-1</sup> de macrocycle **II-15** après passage sur miroir de potassium à 200 K dans le THF.

Pour ne pas rester sur un résultat un peu décevant comme celui-ci, nous sommes passés à l'étude des composés carbonés.

### iii. Synthèse de cyclophanes silylés<sup>[20]</sup>

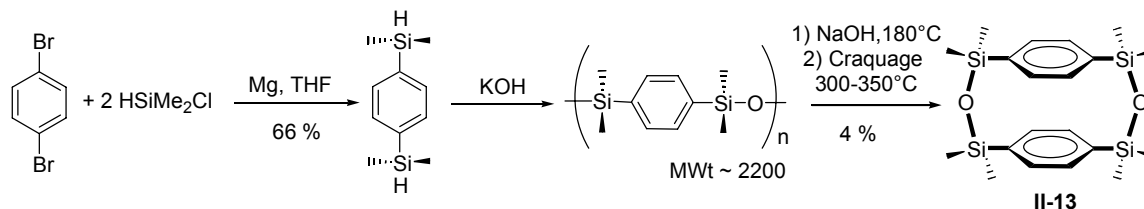
Les cyclophanes silylés ont fait l'objet de plusieurs études depuis la fin des années 1990. L'intérêt de ces composés réside dans le fait que les siloxanes cycliques servent de matière première à la préparation de silicone. Le *meta*-cyclophane **II-12** a été synthétisé et caractérisé en 1997 par Zhang *et al.*<sup>[23-25]</sup> Ils étudiaient des réactions de polymérisation lorsqu'ils l'ont isolé parmi les sous-produits. Zhang a ensuite mis au point la synthèse de ce produit. Il commence par former le *meta*-bis-(dimethylsilyl)benzène par une réaction de Barbier à partir du *meta*-dibromobenzène. Ce produit est ensuite converti en *meta*-bis-(dimethylhydroxysilyl)benzène par passage sur palladium/charbon dans le dioxane. L'étape de cyclisation qui a lieu à reflux dans le THF et en présence de 4-diméthylaminopyridine affiche un rendement de 43 %. Un cristal de ce produit a donné lieu à une analyse aux rayons X.



**Schéma 2-23 :** Synthèse du *meta*-cyclophane **II-12**.

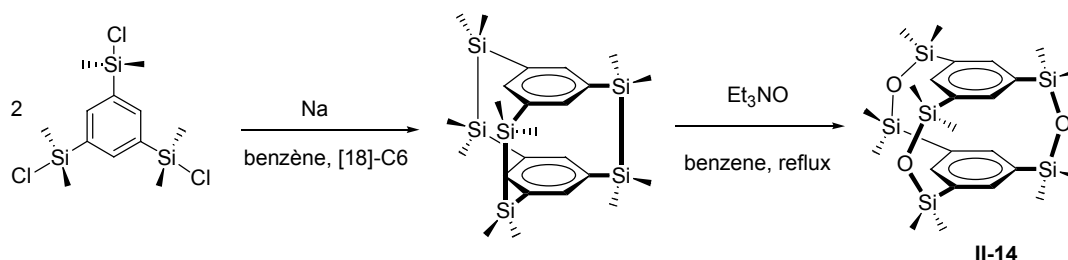


Le *para*-cyclophane **II-13** a été préparé en 1964 par Merker *et al.*<sup>[26]</sup> Comme pour le macrocycle **II-12**, la première étape est la formation du *para*-bis-(dimethylsilyl)benzène par une réaction de Barbier. Ensuite ce composé est converti en polymères par reflux dans une solution basique d'éthanol. Enfin les polymères formés sont craqués pour donner le composé cyclique **II-13**.



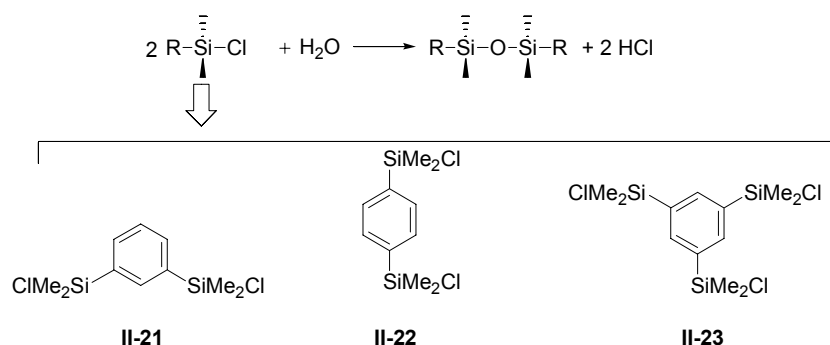
**Schéma 2-24 : Synthèse du *para*-cyclophane **II-13**.**

Le (1,3,5) cyclophane **II-14** a pour sa part été isolé en 1989 par Sekiguchi *et al.*. Il était obtenu facilement par oxydation avec de l'oxyde de triéthylamine du cyclophane Si-Si correspondant (le rendement n'est pas publié). Mais ce dernier est difficilement accessible ; il résulte du couplage réducteur du (1,3,5)-tris-(chloro-diméthyl-silyl)-benzène avec du sodium, dont le rendement est très faible : 0,22 %.<sup>[27]</sup>



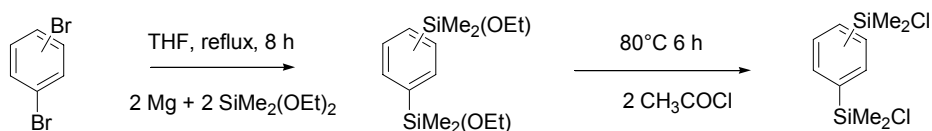
**Schéma 2-25 : Synthèse du (1,3,5)-cyclophane **II-14** par Sekiguchi et al..**

Pour améliorer ces synthèses, nous avons cherché à tirer parti de la réactivité des composés chlorosilylés vis à vis de l'eau. Pour ce faire, il fallait accéder aux composés **II-21**, **II-22** et **II-23**.



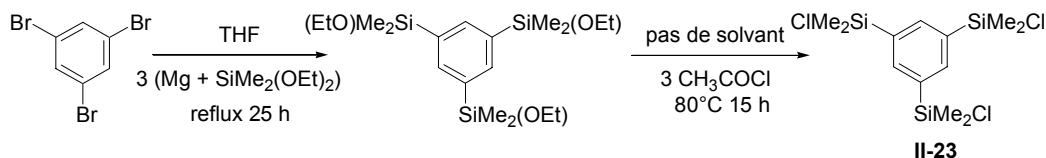
**Schéma 2-26 : Principe de synthèse des macrocycles et molécules chlorosilylés auxquelles il faut accéder.**

Les *meta* et *para* bis-(chloro-diméthyl-silyl)-benzène (**II-21** et **II-22**) ont été synthétisés par la méthode de Mao *et al.* publiée en 1998.<sup>[28]</sup>



**Schéma 2-27 : Synthèse de **II-21** et **II-22**.**<sup>[28]</sup>

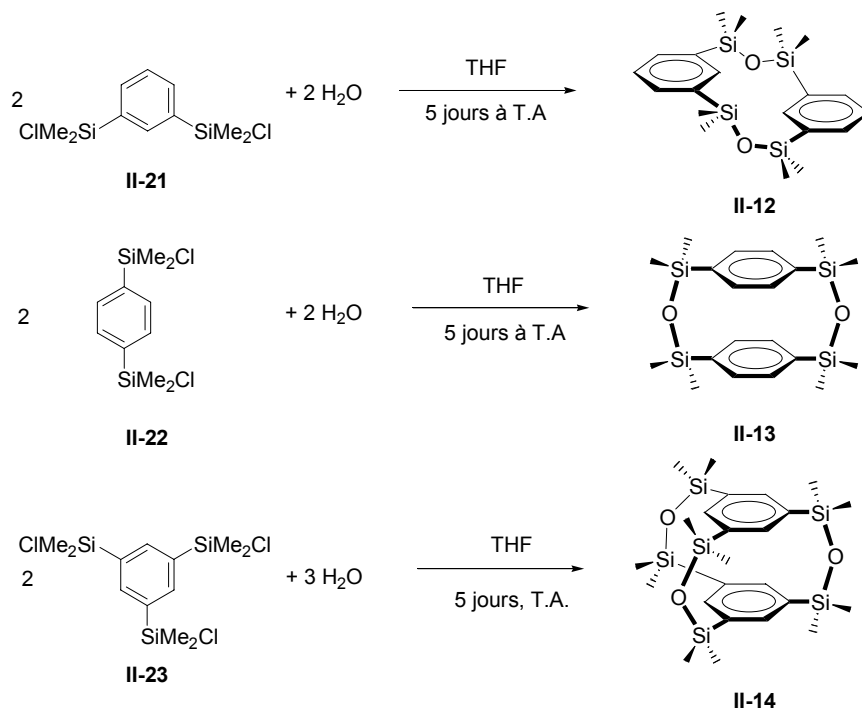
Ces deux synthèses ont été reproduites avec succès. La première réaction est un Barbier classique. La seconde étape est une substitution nucléophile entre un éthanoate et un chlorure. Le chlorure d'acétyle sert de réactif et de solvant. La synthèse du (1,3,5)-tris-(chloro-diméthyl-silyl)-benzène **II-23** a été réalisée en s'inspirant de cette méthode.



**Schéma 2-28 : Synthèse de **II-23**.**

Les rendements obtenus sont respectivement de 42 et 92 % pour chaque étape.

L'étape de macrocyclisation a lieu dans le THF en conditions très diluées pour favoriser au maximum les réactions intramoléculaires. Les produits sont purifiés par chromatographie.



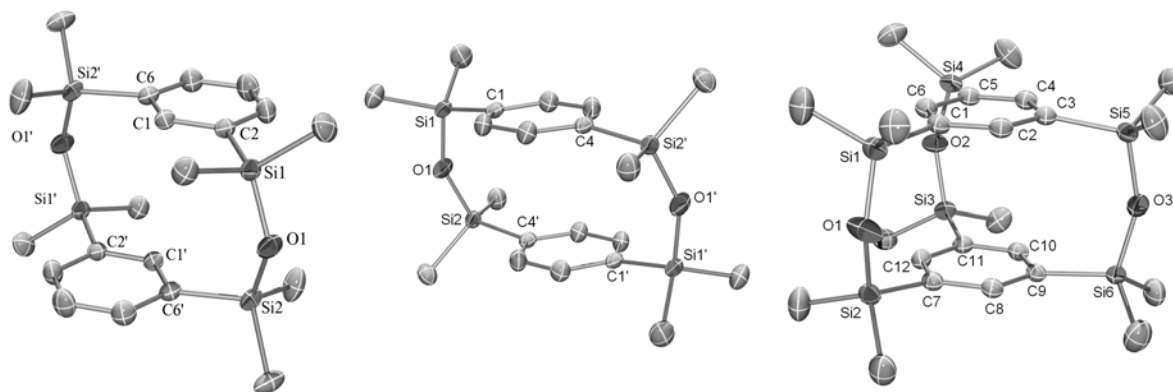
**Schéma 2-29 : Etape de cyclisation des cyclophanes **II-12**, **II-13** et **II-14**.**

Macrocycle	Equipe l'ayant synthétisé	Rendements publiés	Notre rendement
<b>II-12</b>	Zhang <i>et al.</i> <sup>[23-25]</sup>	21 % (à partir de C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> )	36 % (à partir de C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> )
<b>II-13</b>	Merker <i>et al.</i> <sup>[26]</sup>	2,6 % (à partir de C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> )	17,3 % (à partir de C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> )
<b>II-14</b>	Sekiguchi <i>et al.</i> <sup>[27]</sup>	0,22 % (à partir de <b>II-23</b> )	15 % (à partir de <b>II-23</b> )

**Tableau 2-3 : Rendements comparés pour la synthèse des cyclophanes II-12, II-13 et II-14.**

**II-12**, **II-13** et **II-14** ont isolés sous forme de poudre stables à l'air, blanches dans les deux premiers cas, jaune dans le dernier. Les rendements sont donnés dans le tableau 2-3. Nous avons complété ce travail par les structures des composés **II-13** et **II-14** (figure 2-16). Les distances entre les cycles des tous ces macrocycles ont pu être ainsi mesurées :

*Meta*-cyclophane **II-12** : Distance entre les deux carbones C<sub>1</sub> = 3,323 Å  
 Distance entre les deux carbones C<sub>2</sub> = 3,676 Å  
*Para*-cyclophane **II-13** : Distance entre les deux cycles = 3,536 Å  
 Macrocycle **II-14** : Distance entre les deux cycles = 3,498 Å



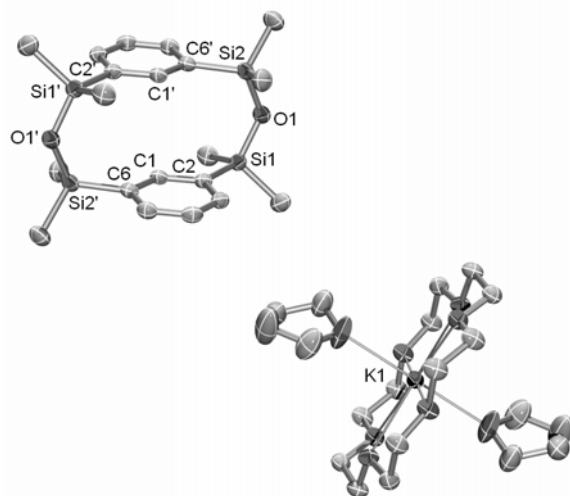
**Figure 2-16 : Structure rayons X des cyclophanes II-12, II-13 et II-14.**

Disposant de ces trois macrocycles, nous avons entrepris d'étudier la réduction mono électronique du composé **II-12** qui nous semblait le mieux adapté à notre objectif : l'isolation de la liaison C-C à un électron.

#### iv. Etude de la réduction du macrocycle **II-12** <sup>[29]</sup> \*

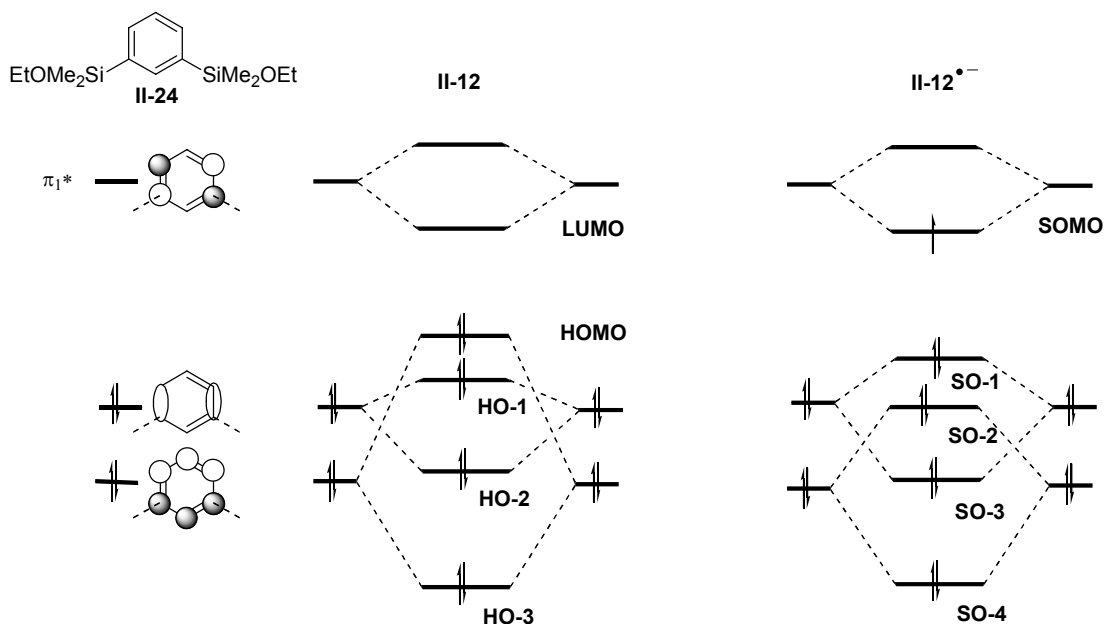
Dans un premier temps, nous avons tenté d'isoler des cristaux du macrocycle **II-12** réduit *in situ* par différents métaux alcalins (Na, K), sans ou avec cryptant ([2.2.2], [2.2.1], 18-C-6). Des cristaux brun foncé ont été obtenus en tube scellé dans le THF, en présence de potassium miroir et de 18-C-6, après trois jours à -18 °C. Leur manipulation s'est avérée très délicate puisqu'ils se dégradent même lorsqu'ils sont plongés dans l'huile minérale à température ambiante. Il a fallu mettre en place un système qui permettent de monter le cristal sur le diffractomètre sous un jet d'argon à -18 °C. Cette opération difficile ayant été réalisée avec succès, nous avons pu obtenir une structure (figure 2-17) dont la maille est constituée d'un macrocycle réduit accompagné de son contre cation K<sup>+</sup>, crypté par une molécule de 18-C-6 et deux de THF. Au sein du macrocycle, la distance entre les deux carbones

C1 et C1' a diminué de 3,323 Å dans la molécule neutre à 3,089 Å dans la molécule réduite. L'électron supplémentaire établit donc une interaction liante entre les deux cycles.



**Figure 2-17 :** Structure rayons X du macrocycle **II-12** mono-réduit.

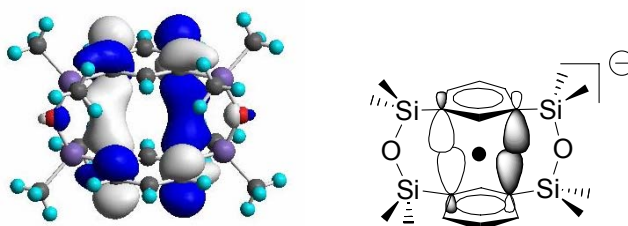
Pour comprendre de quelle manière cette interaction s'établit, une étude DFT a été entreprise (B3LYP/6-31+G\*) sur le macrocycle neutre et sur le composé mono réduit. Le (1,3)-bis(dimethylethoxysilyl)-benzène **II-24** a également été optimisé pour construire les orbitales du macrocycle à partir de son système  $\pi$  (schéma 2-30).



**Schéma 2-30 :** Formation des orbitales moléculaires du macrocycle **II-12** et de sa forme réduite **II-12<sup>•-</sup>** à partir des orbitales  $\pi$  de **II-24**.

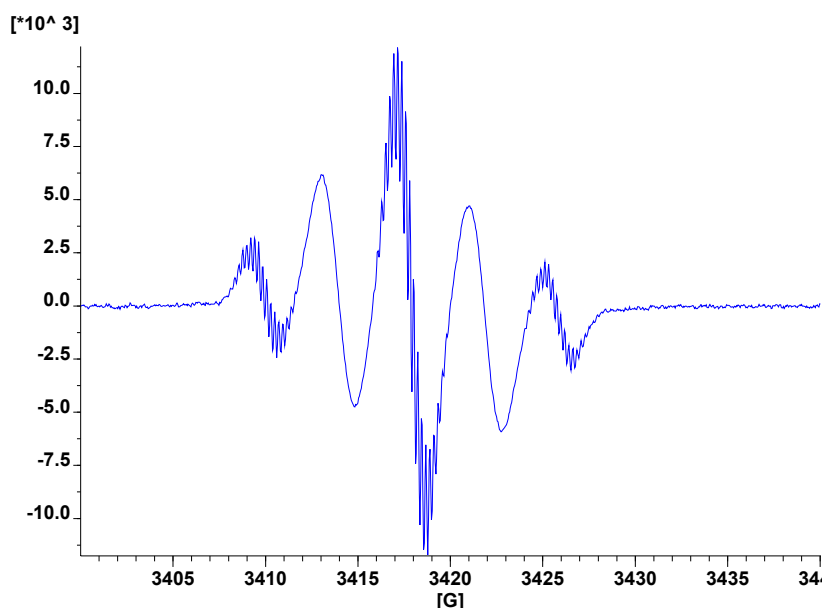
La figure 2-18 montre la géométrie de la SOMO de ce macrocycle mono-réduit. Elle est principalement constituée des orbitales  $p_z$  des atomes C2, C3, C5 et C6 : il s'agit de l'interaction liante entre les orbitales  $\pi_1^*$ . Il n'y a pas de coefficient sur le carbone C1 : cette molécule n'est donc pas la version carbonée du calix 2 **II-1** mono réduit présenté plus haut, il n'y a pas de liaison C-C à un électron. En

revanche, on voit clairement sur le dessin que les orbitales sur les carbones C2 se recouvrent par interaction  $\pi$  et permettent la communication entre les cycles : il s'agit donc d'une *interaction liante à un électron entre 4 centres carbonés*. L'analyse des structures RX précise que les deux carbones C2 sont distants de 3,509 Å alors qu'ils le sont de 3,676 Å dans le composé neutre. Cette distance est longue, les travaux de Miller *et al.* (cf II-2) qui portent sur des interactions à quatre centres carbone avec 2 électrons font état de distance C-C d'environ 3 Å. Le résultat trouvé ici est toutefois à distinguer des travaux de Miller dans la mesure où les interactions qu'il observe sont à deux électrons et non à un et qu'elles sont stabilisées par la présence de contre cations qui rapprochent les deux entités. Ici c'est le phénomène inverse que l'on observe : l'interaction a lieu lorsqu'il y a une forte séparation de charge (séparation des ions).



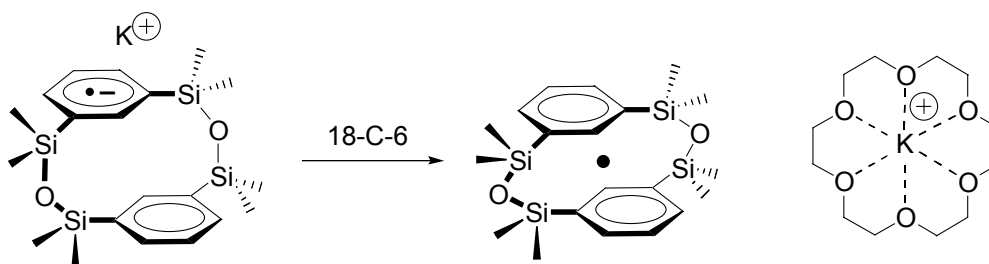
**Figure 2-18 :** SOMO du macrocycle **II-12** réduit à un électron et sa représentation schématique à droite.

Dans la mesure où le composé obtenu est paramagnétique, une étude RPE a été réalisée. Le composé a été réduit par miroir de potassium. Dès le contact de la solution avec le métal, elle prend une coloration orange. Lorsque l'expérience est réalisée, avec ou sans cryptant à température ambiante puis gelé rapidement à 210 K, on observe un triplet ( $T_{H-H} = 7$  G, intensités 1-2-1) avec une sous-structure. Ce triplet révèle donc que l'on a formé une entité où l'électron "voit" 2 protons. On peut formuler l'hypothèse suivante : l'électron est bloqué sur un cycle et couple avec ses deux protons  $H_3$ , la SOMO du système étant localisée principalement sur les carbones C2 (qui sont quaternaires) et les carbones C3. La sous-structure met en lumière le couplage avec l'autre proton ( $H_4$ ). Une expérience avec du potassium miroir et du cryptant 18-C-6 est alors réalisée à 200 K. On observe un quintuplet ( $T_{4H}=4$  G) un peu particulier avec de la sous-structure (11 MHz) sur les raies 1, 3 et 5 (figure 2-19). Chaque raie du quintuplet a été étudiée en ENDOR : tout le quintuplet correspond à un seul produit. La figure est donc due au couplage de l'électron avec quatre protons (les protons  $H_3$  des deux cycles). En gelant cette solution, on retrouve le triplet évoqué plus haut : ces observations sont réversibles.



**Figure 2-19 :** Spectre RPE du meta-cyclophane **II-12** à 200 K (solution liquide) réduit par miroir de potassium en présence de 18-C-6.

On sait que lorsque l'on crée un radical anion, son contre cation peut rester proche du radical ou s'en éloigner. Dans le cas où les deux ions sont proches, l'interaction électrostatique a tendance à localiser l'électron (interaction *tight*). Dans le cas où les deux ions sont maintenus éloignés, l'électron est plus libre (interaction *loose*). On peut expliquer le résultat de l'expérience sans cryptant en disant que le potassium non-crypté et le radical sont en interaction *tight* : l'électron reste sur un cycle car le cation potassium interagit fortement avec lui. Lorsque l'on piège le potassium dans un cryptant, l'interaction est *loose* et l'électron n'est plus localisé par interaction électrostatique (schéma 2-31).



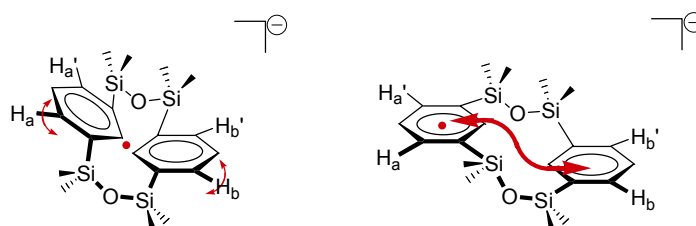
**Schéma 2-31 :** Passage de l'interaction *tight* à *loose* en présence de 18-C-6 dans le macrocycle **II-12** réduit.

Si l'on observait un quintuplet avec de la sous-structure sur toutes les raies on pourrait formuler les trois hypothèses suivantes :

- soit l'électron est délocalisé sur les deux cycles et voit les quatre protons  $H_3$  de façon identique.
- soit la molécule bouge, mais plus vite que le temps caractéristique de la RPE.
- soit le barycentre de la densité électronique passe d'un cycle à l'autre plus vite que le temps caractéristique de la RPE et donc en moyenne voit aussi les quatre protons  $H_3$  de façon identique.

Le fait qu'il n'y ait pas de sous-structure sur les raies 2 et 4 révèle qu'un phénomène dynamique intervient. De tels phénomènes ont déjà été observés en RPE et interprétés par l'existence d'une fluxionalité dans le système.<sup>[30, 31]</sup> Soit l'électron, soit la molécule bouge de sorte que les couplages entre l'électron et les protons des deux cycles varient au cours du temps avec une fréquence proche de la fréquence de référence de la RPE. Deux interprétations sont encore une fois envisageables (schéma 2-32) :

- soit que la densité électronique est localisée entre les deux cycles mais les cycles bougent et les constantes de couplages varient au cours du temps.
- soit que le barycentre de la densité électronique passe d'un cycle à l'autre avec une fréquence proche de la fréquence caractéristique de la RPE et voit les quatre protons  $H_3$  de façon différente.



**Schéma 2-32** : Proposition de phénomènes dynamiques qui peuvent expliquer la forme du spectre RPE.

Dans les deux hypothèses, le fait de chauffer la solution devrait conduire à accélérer le phénomène dynamique et l'on devrait observer le quintuplet avec sous-structure sur toutes les raies. Malheureusement les spectres à plus hautes températures révèlent la dégradation du produit. À l'inverse, lorsque l'on abaisse la température, on ralentit cette dynamique et l'électron est comme figé dans une configuration où il ne voit que deux protons (triplet à 120 K).

Nous sommes donc contraints de raisonner sur le signal dont nous disposons. Nous rationalisons l'absence de sous-structure sur les raies 2 et 4 du quintuplet par l'existence d'un phénomène dynamique, c'est-à-dire que les constantes de couplage entre l'électron et les deux paires de protons de molécule varient au cours du temps. Pour démontrer la cohérence de cette hypothèse, nous nous proposons d'estimer la largeur de raie des pics par un calcul de variance sur la fréquence. Les valeurs des fréquences des pics dans une figure de couplage sont données par la formule suivante :

$$\omega = \omega_0 + \frac{1}{\hbar} \sum_i T_i M_i \quad (1)$$

où

- $\omega_0$  est la fréquence de résonance de l'électron en l'absence de couplage.
- $T_i$  est la constante de couplage de l'électron avec le noyau  $i$ .
- $M_i$  est la projection sur l'axe du champ magnétique du spin du noyau  $i$ . Dans notre cas, les  $M_i$  sont égaux à  $\pm 1/2$ .

On note  $a(t)$  la constante de couplage  $T_i$  de l'électron avec les protons  $H_a$  et  $H_a'$  et  $b(t)$  celle avec les protons  $H_b$  et  $H_b'$ . Ces deux fonctions varient au cours du temps, conformément à nos hypothèses.

Ces deux fonctions sont périodiques et admettent les mêmes périodes et extrema (la molécule et le phénomène sont symétriques). A t donné, si on étudie les 16 combinaisons des spins des protons  $H_a$ ,  $H_a'$ ,  $H_b$  et  $H_b'$ ,  $[M_a, M_a', M_b, M_b']$ , on obtient à partir de l'équation (1) les fréquences de résonances suivantes résumées dans le tableau 2-4.

$\omega$		$M_b = 1/2$		$M_b = -1/2$	
		$M_b' = 1/2$	$M_b' = -1/2$	$M_b' = 1/2$	$M_b' = -1/2$
$M_a = 1/2$	$M_a' = 1/2$	$\omega_0 + \frac{a(t)+b(t)}{\hbar}$	$\omega_0 + \frac{a(t)}{\hbar}$	$\omega_0 + \frac{a(t)}{\hbar}$	$\omega_0 + \frac{a(t)-b(t)}{\hbar}$
	$M_a' = -1/2$	$\omega_0 + \frac{b(t)}{\hbar}$	$\omega_0$	$\omega_0$	$\omega_0 - \frac{b(t)}{\hbar}$
$M_a = -1/2$	$M_a' = 1/2$	$\omega_0 + \frac{b(t)}{\hbar}$	$\omega_0$	$\omega_0$	$\omega_0 - \frac{b(t)}{\hbar}$
	$M_a' = -1/2$	$\omega_0 + \frac{-a(t)+b(t)}{\hbar}$	$\omega_0 - \frac{a(t)}{\hbar}$	$\omega_0 - \frac{a(t)}{\hbar}$	$\omega_0 - \frac{a(t)+b(t)}{\hbar}$

**Tableau 2-4 :** Fréquences de résonance obtenues pour les différentes combinaisons de spin  $[M_a, M_a', M_b, M_b']$ .

On en conclue donc que la figure de couplage compte à l'instant t 9 raies :

- $\omega_0 + \frac{a(t)+b(t)}{\hbar}, \omega_0 + \frac{a(t)-b(t)}{\hbar}, \omega_0 + \frac{-a(t)+b(t)}{\hbar}$  et  $\omega_0 - \frac{a(t)+b(t)}{\hbar}$  avec une intensité de 1 chacune.
- $\omega_0 + \frac{a(t)}{\hbar}, \omega_0 - \frac{a(t)}{\hbar}, \omega_0 + \frac{b(t)}{\hbar}$  et  $\omega_0 - \frac{b(t)}{\hbar}$  avec une intensité de 2 chacune.
- $\omega_0$  avec une intensité de 4.

Maintenant, nous allons nous occuper de la variation de  $\omega$  avec le temps. Nous reprenons ici l'hypothèse formulée plus haut : on suppose que le temps caractéristique de la RPE est de l'ordre de la période des fonctions a et b. Ainsi la variance de  $\omega$  est une grandeur significative pour estimer les largeurs de raies. Dans la mesure où dans l'expression de  $\omega$  seuls les  $T_i$  varient avec le temps, on a la moyenne de  $\omega$  et la moyenne de  $\omega^2$  qui s'exprime de la façon suivante:

$$\langle \omega \rangle = \omega_0 + \frac{1}{\hbar} \sum_i \langle T_i \rangle M_i \quad (2)$$

$$\text{et} \quad \langle \omega^2 \rangle = \omega_0^2 + \frac{1}{\hbar^2} \left\langle \sum_i (T_i M_i)^2 \right\rangle + \frac{2\omega_0}{\hbar} \sum_i \langle T_i \rangle M_i \quad (3)$$

(2) et (3) permette de donner l'expression de la variance :

$$V_\omega = \langle \omega^2 \rangle - \langle \omega \rangle^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left[ \left\langle \sum_i (T_i M_i)^2 \right\rangle - \left( \sum_i \langle T_i \rangle M_i \right)^2 \right]$$

$$V_\omega = \frac{1}{\hbar^2} \left[ \sum_i M_i^2 (\langle T_i^2 \rangle - \langle T_i \rangle^2) + 2 \sum_{i,j,i \neq j} M_i M_j (\langle T_i T_j \rangle - \langle T_i \rangle \langle T_j \rangle) \right] \quad (4)$$

Dans l'expression de  $V_\omega$  on peut remplacer  $M_i$  et  $T_i$  par leur valeur en fonction de a et b.

$$V_\omega = \frac{1}{\hbar^2} \left[ (M_a^2 + M_a'^2) (\langle a^2 \rangle - \langle a \rangle^2) + (M_b^2 + M_b'^2) (\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2) \right]$$



$$+ 2(\langle a^2 \rangle - \langle a \rangle^2)M_a M_a' + 2(\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2)M_b M_b' + 2(\langle ab \rangle - \langle a \rangle \langle b \rangle)(M_a M_b + M_a' M_b + M_a M_b' + M_a' M_b') \quad (5)$$

On pose  $v = \langle a^2 \rangle - \langle a \rangle^2 = \langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2$  (conformément à notre hypothèse de symétrie) et  $s = \langle ab \rangle - \langle a \rangle \langle b \rangle$ .

On sait par ailleurs que  $M_f^2 = 1/4$ .

$$V_\omega = \frac{1}{\hbar^2} [v(1 + 2M_a M_a' + 2M_b M_b') + 2s(M_a M_b + M_a' M_b + M_a M_b' + M_a' M_b')] \quad (6)$$

Le tableau 2-5 rassemble les valeurs de la variance en fonction des combinaisons des spins des protons.

$V_\omega \hbar^2$		$M_b = 1/2$		$M_b = -1/2$	
		$M_b' = 1/2$	$M_b' = -1/2$	$M_b' = 1/2$	$M_b' = -1/2$
$M_a = 1/2$	$M_a' = 1/2$	$2(v+s)$	$v$	$v$	$2(v-s)$
	$M_a' = -1/2$	$v$	$0$	$0$	$v$
$M_a = -1/2$	$M_a' = 1/2$	$v$	$0$	$0$	$v$
	$M_a' = -1/2$	$2(v-s)$	$v$	$v$	$2(v+s)$

**Tableau 2-5 :** Valeurs de la variance pour les différentes combinaisons de spin  $[M_a; M_a'; M_b; M_b']$ .

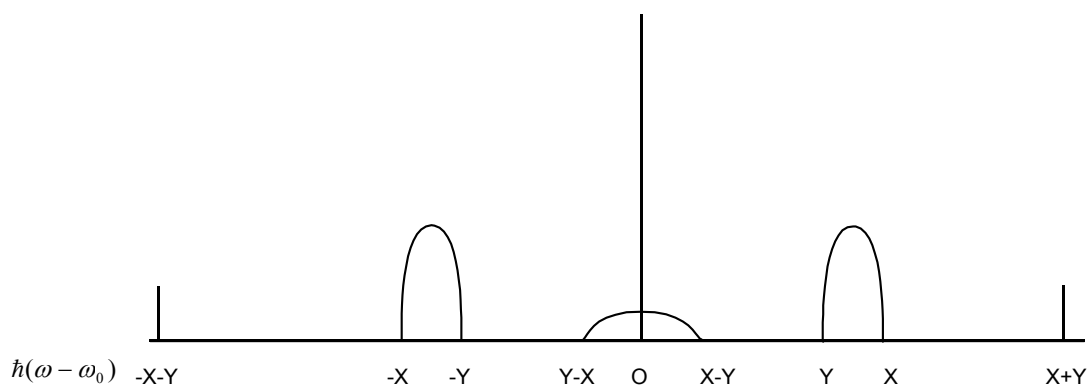
Pour avoir une idée de ce que valent ces variances, on doit préciser la forme de  $a(t)$  et  $b(t)$ . Par construction, ces deux fonctions doivent varier périodiquement, avec la même période et admettre les mêmes extrema notés X et Y. Par ailleurs, lorsque la constante de couplage avec les protons  $H_a$  augmente il faut que celle de  $H_b$  diminue. On ajoute une condition supplémentaire pour simplifier le calcul : les fonctions a et b varient linéairement. Sur la première demi période ( $t \in [0;1]$ ), a et b sont donc de la forme :

$$a(t) = Xt + Y(1-t) \quad \text{et} \quad b(t) = Yt + X(1-t), \quad \text{on a alors} \quad v = \frac{(X-Y)^2}{12}, \quad s = -v, \quad a(t) + b(t) = X + Y \quad \text{et} \\ a(t) - b(t) = (X - Y)(2t - 1)$$

$V_\omega \hbar^2$		$M_b = 1/2$		$M_b = -1/2$	
		$M_b' = 1/2$	$M_b' = -1/2$	$M_b' = 1/2$	$M_b' = -1/2$
$M_a = 1/2$	$M_a' = 1/2$	$0 (X+Y)$	$\frac{(X-Y)^2}{12} (\frac{X+Y}{2})$	$\frac{(X-Y)^2}{12} (\frac{X+Y}{2})$	$\frac{(X-Y)^2}{3} (0)$
	$M_a' = -1/2$	$\frac{(X-Y)^2}{12} (\frac{X+Y}{2})$	$0 (0)$	$0 (0)$	$\frac{(X-Y)^2}{12} (-\frac{X+Y}{2})$
$M_a = -1/2$	$M_a' = 1/2$	$\frac{(X-Y)^2}{12} (\frac{X+Y}{2})$	$0 (0)$	$0 (0)$	$\frac{(X-Y)^2}{12} (-\frac{X+Y}{2})$
	$M_a' = -1/2$	$\frac{(X-Y)^2}{3} (0)$	$\frac{(X-Y)^2}{12} (-\frac{X+Y}{2})$	$\frac{(X-Y)^2}{12} (-\frac{X+Y}{2})$	$0 (-X-Y)$

**Tableau 2-6 :** Valeurs de la variance pour les différentes combinaisons de spin  $[M_a; M_a'; M_b; M_b']$ .  
Entre parenthèses, on donne la valeur moyenne de la grandeur  $\hbar(\omega - \omega_0)$  (moyennes des valeurs du tableau 2-4).

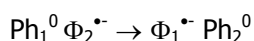
On peut donc maintenant tracer le spectre théorique obtenu en utilisant le tableau 2-6 pour placer les raies et pour donner une idée de leur largeur (figure 2-20). Les raies en  $-(X+Y)$ , 0 et  $(X+Y)$  sont fines ( $V_\omega = 0$ ). Sur ces raies on pourra observer un couplage hyperfin, elles correspondent aux raies 1, 3 et 5 obtenues expérimentalement. Les raies centrées sur  $\frac{1}{2}(X+Y)$  et  $-\frac{1}{2}(X+Y)$  sont plus larges ( $V_\omega = \frac{(X-Y)^2}{12}$ ) et ne permettent pas d'observer un couplage hyperfin, ce sont les raies 2 et 4 observées. La raie large centrée en 0 n'est pas visible en pratique : elle est en partie cachée par la raie fine en 0, elle est très étalée ( $V_\omega = \frac{(X-Y)^2}{3}$ ) et elle a un poids statistique faible (1/8).



**Figure 2-20 :** Figure de couple théorique observée lorsque  $a(t)$  et  $b(t)$  sont linéaires (hypothèse :  $Y < X$ ).

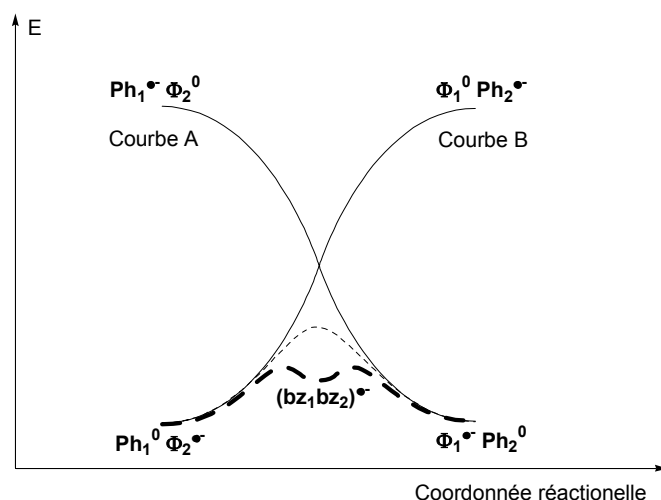
Cette petite étude statistique permet de corrélérer de façon claire la forme du spectre RPE avec un phénomène dynamique. L'hypothèse faite sur la forme des fonctions  $a$  et  $b$  est une hypothèse très forte. Mais une petite étude en utilisant la théorie de Fourier (nous ne la présenterons pas ici) permet de généraliser ce résultat et la forme de la figure de couplage observée à tous les phénomènes dynamiques dans lesquels  $a$  et  $b$  ont les propriétés définies au début du problème plus la suivante :  $a$  varie comme  $-b$ .

Mais revenons au concept même de l'interaction 1 électron/4 centres. La meilleure description que nous pouvons donner de ce phénomène est sans doute de dire qu'il correspond à l'état de transition d'un transfert monoélectronique par sphère interne entre deux noyaux phényle :



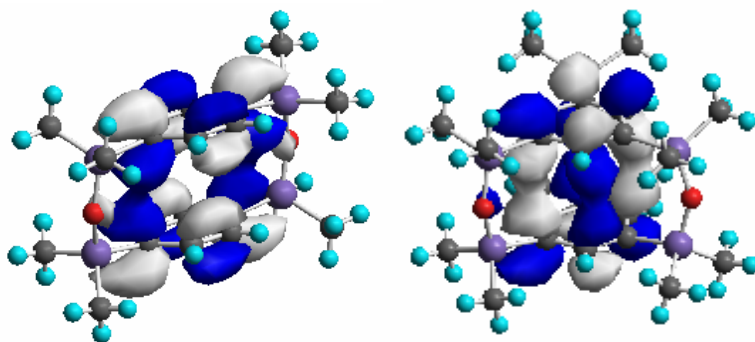
où Ph et  $\Phi$  correspondent à la géométrie après relaxation d'un noyau phényle neutre et du noyau phényle anionique respectivement. Nos résultats sont en complet accord avec cette interprétation puisque la distance attendue pour un transfert par sphère interne est de l'ordre de 3,0, 3,5 Å. Le schéma 2-33 représente le diagramme de corrélation d'une telle réaction. Les deux courbes en trait pointillé correspondent aux parcours adiabatiques de la réaction (croisement évité) dans le cas de

deux molécules séparées et dans celui du macrocycle. Le haut de la courbe en trait fin pointillé représente l'état de transition ( $bz_1^0 bz_2^{\bullet-} \leftrightarrow bz_1^{\bullet-} bz_2^0$ ) où bz correspond à la géométrie de l'état de transition. Dans le cas de cette réaction effectuée au sein d'un macrocyle, les espaceurs Si-O-Si jouent un rôle de contrainte mécanique du système, doublé peut-être aussi d'un rôle électronique, pour stabiliser cet état de transition jusqu'à le rendre *observable*. Cet état métastable ne possède que des fréquences positives et si une petite quantité d'énergie peut le faire basculer vers la vallée des produits ou des réactifs, il est accessible aux spectroscopies usuelles. Il est raisonnable de supposer qu'alors la géométrie de cet état est très proche de celle de l'état de transition de départ, on le note de ce fait  $(bz_1bz_2)^{\bullet-}$ . On peut donc voir le cristal de **II-12** monoréduit comme le piègeage cinétique de cet état.



**Schéma 2-33 :** Diagramme de corrélation d'un transfert monoélectronique entre deux noyaux phényles. La coordonnée réactionnelle est définie ici de sorte que pour 0 elle corresponde au cas où le noyau 1 a la géométrie neutre et le noyau 2 la géométrie réduite et pour 1 le contraire. La courbe A représente l'énergie du couple de noyaux phényles lorsque l'électron est localisé sur le cycle 1 et la courbe B idem avec l'électron sur 2. La courbe en trait fin pointillé représente la réaction d'échange électronique entre les deux noyaux : le croisement est ainsi évité. La courbe en trait gras pointillé représente la même réaction dans le cas où l'on stabilise l'état de transition en intermédiaire réactionnel : on peut alors observer  $(bz_1bz_2)^{\bullet-}$ .

Les deux autres macrocycles synthétisés **II-13** et **II-14** n'ont pas fait l'objet d'une étude aussi complète. Malgré plusieurs tentatives de cristallisation en tube scellé en présence d'un réducteur, aucun cristal n'a jamais pu être isolé. Par ailleurs, au regard de la forme et la géométrie de leurs orbitales frontières, aucun d'eux ne pourra permettre l'accès à une vraie liaison C•C à un électron, nous n'avons donc pas jugé pertinent d'entreprendre une étude RPE.



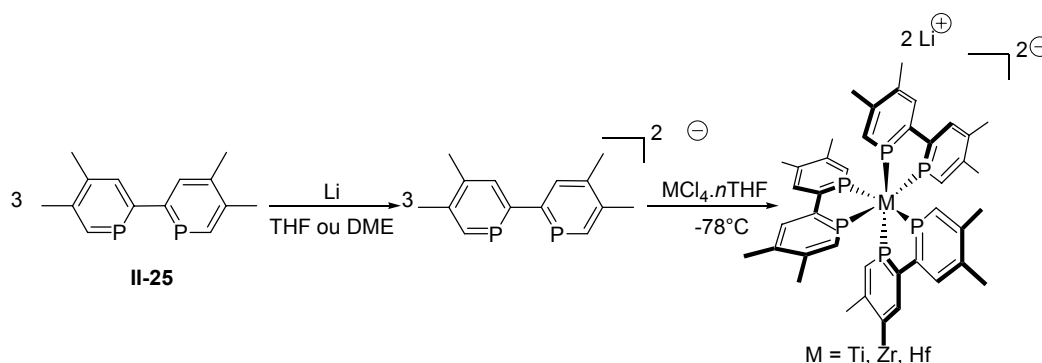
**Figure 2-21** : LUMOs des macrocycles **II-13** et **II-14** respectivement.

## B. Les complexes réduits de ligands comportant un phosphore $sp^2$

La capacité de la phosphinine, et des composés du phosphore  $sp^2$  en général, à accepter des électrons a bien sûr amené à utiliser ces dérivés pour la stabilisation de métaux riches en électrons. Rosa a exploré cette voie de façon exhaustive dans le cas de la (2,2')biphosphinine au cours de sa thèse au laboratoire.<sup>[32]</sup> Dans le cadre du présent travail doctoral, il nous a semblé intéressant d'utiliser les moyens d'étude théorique à notre disposition pour rationaliser les géométries étonnantes observées pour certains de ces composés. Ensuite nous nous sommes lancés dans une étude synthétique de nouveaux complexes réduits à base d'unités diphosphabutadiène, qui présentent une analogie électronique et structurale avec les complexes de biphosphinine.

### 1) Les complexes réduits à base de (2,2')biphosphinines\*

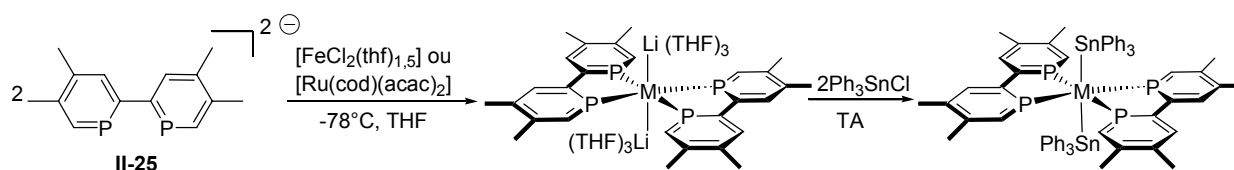
Les premiers complexes riches en électrons de biphosphinines ((4,4',5,5')-tétraméthyl biphosphinine **II-25**) ont été synthétisés en 2000 par Rosa *et al.* à partir des métaux du groupe 4. La synthèse procédait par la réduction diélectronique de trois équivalents de biphosphinine par le lithium métallique<sup>[33]</sup> avant de leur opposer un équivalent de  $MCl_4$  ( $M=Ti, Zr, Hf$ ).<sup>[34]</sup> Dans cette réaction, les ligands dianioniques réduisent formellement le métal, chacun à deux électrons, pour former en bout de course des complexes dans lesquels les atomes de phosphore sont liés au métal par leur paire libre. Ainsi on considère *a priori* ces ligands comme des ligands  $L_2$ . Les complexes dianioniques ainsi synthétisés ont été caractérisés par diffraction des rayons X et leur structure révèle une géométrie trigonale prismatique autour du métal, inattendue pour de tels complexes formellement  $d^6$ . En effet les géométries de ce type sont normalement observées pour des complexes de décompte électronique compris entre  $d^0$  et  $d^2$  et les analogues de ces complexes comprenant des unités bipyridine en lieu et place de **II-25** adoptent une géométrie intermédiaire entre le trigone et l'octaèdre. Ce résultat, ainsi que l'analyse des distances  $P=C$  et  $C-C$  de jonction de cycle dans le complexe, permettent de mettre en évidence une délocalisation importante de la charge du métal vers les ligands par rétrodonation.



**Schéma 2-34 :** Synthèse des complexes diréduits du groupe 4 homoleptiques de biphosphinines.

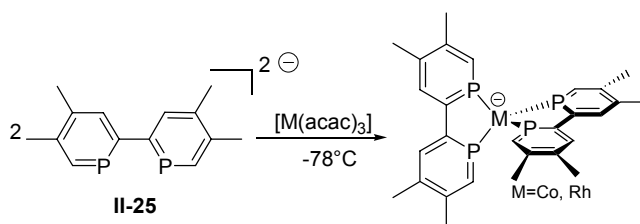
La même stratégie de synthèse a été mise à profit pour accéder à divers complexes mono et dianioniques des groupes 8 et 9 ( $Fe(-2)$ ,<sup>[35]</sup>  $Ru(-2)$ ,<sup>[35]</sup>  $Co(-1)$ ,<sup>[36]</sup>  $Rh(-1)$ ,<sup>[36]</sup>). Ces complexes homoleptiques accommodent cette fois deux unités biphosphinine dans la sphère de coordination du

métal : on atteint ainsi un décompte électronique formel de  $d^{10}$ . Dans la suite de ce chapitre,  $\theta$  désignera l'angle dièdre formé par les plans moyens des deux biphosphinines. Dans le cas des métaux du groupe 8, les complexes de ruthénium et de fer ont été étudiés et piégés après synthèse par l'ajout de chlorure de triphényl étain.<sup>[35]</sup> Le complexe dianionique du ruthénium avant piégeage a pu être cristallisé, les deux contre cations lithiés étant coordonnés au centre métallique (schéma 2-35). La géométrie est alors pratiquement de type plan carré ( $\theta=7,3^\circ$ ). Cette géométrie est étonnante, du fait que les complexes de métaux  $d^{10}$  adoptent traditionnellement une configuration tétraédrique. Encore une fois, on mesure ici des distance P=C longues et des longueurs de liaisons C-C de jonction courtes, ce qui laisse à penser que la LUMO, basse en énergie, des ligands intervient dans la configuration électronique du complexe. En revanche, ni le complexe du fer, ni aucun complexe de cette espèce contenant des contre cations encapsulés n'ont pu être cristallisés par ailleurs.



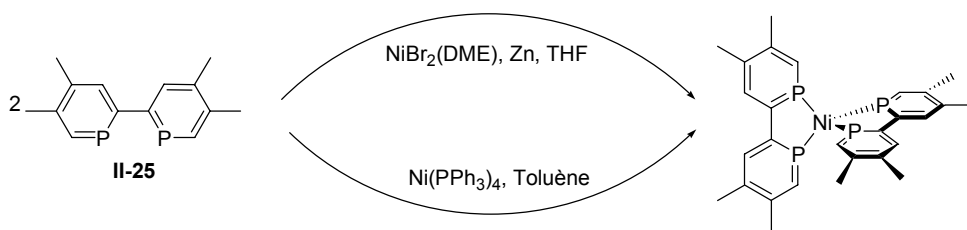
**Schéma 2-35 :** Synthèse des complexes diréduits du groupe 8 homoleptiques de biphosphinines puis piégeage oxydant.

Les complexes isoélectroniques du groupe 9, [Co(II-25)<sub>2</sub>].[Na[2.2.2]] et [Rh(II-25)<sub>2</sub>].[Na[2.2.2]] ont pu être synthétisés. Ils sont obtenus par réaction des dianions de biphosphinine avec des précurseurs de Co(III) et de Rh(III). Les cristaux contiennent des mélanges de conformères correspondant à des géométries tétraédriques très distordues (schéma 2-36). Cette fois, les cations sont cryptés. Dans le cas du cobalt, deux conformères sont observés ( $\theta=78^\circ$  et  $83^\circ$ ) et trois pour le rhodium ( $\theta=59^\circ$ ,  $63^\circ$  et  $87^\circ$ ). Les paramètres géométriques de l'unité phosphinine elle-même sont modifiés de la même façon que dans les complexes évoqués juste au dessus. En solution, ces différentes conformations ne sont pas observées, vraisemblablement du fait d'une barrière de rotation négligeable entre ces espèces.



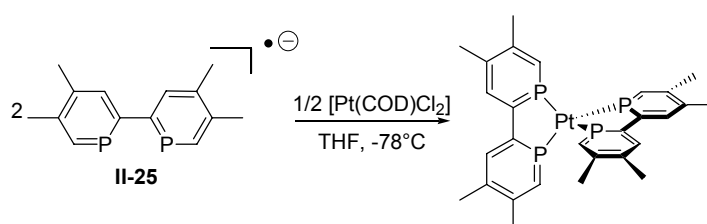
**Schéma 2-36 :** Synthèse des complexes monoréduits du groupe 9 homoleptiques de biphosphinines.

Enfin des complexes neutres de nickel<sup>[37]</sup> et de platine<sup>[32]</sup> ont été obtenus, dans le première cas à partir de précurseurs du nickel(0) ou bien à partir de précurseurs du nickel(II) en présence de zinc métallique. La voie de synthèse partant des monoanions de phosphinine a également montré son efficacité.<sup>[32]</sup> Là encore les cristaux obtenus révèle une structure de tétraèdre distordu, mais dans une moindre mesure que pour les complexes que nous venons d'évoquer ( $\theta=74^\circ$ ).



**Schéma 2-37 :** Synthèse du complexe neutre du nickel homoleptique de biphosphinines.

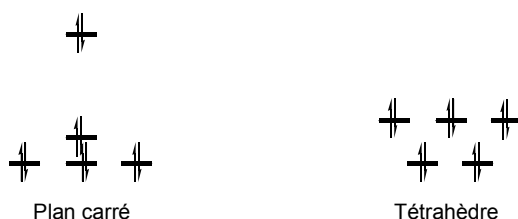
La grande capacité de la phosphinine à accepter de la densité électronique est illustrée ici encore puisque ce complexe de nickel peut, de façon réversible, être réduit à un puis deux électrons pour fournir un complexe dianionique inconnu en version pyridine.<sup>[37]</sup> L'équivalent au platine est obtenu aisément à partir du monoanion de biphosphinine à partir d'un précurseur au degré d'oxydation II.



**Schéma 2-38 :** Synthèse du complexe neutre de platine homoleptique de biphosphinines.

Comme dans le cas du cobalt, les cristaux obtenus révèlent la présence dans la maille de deux conformations pratiquement identiques de tétraèdre très distordu ( $\theta=59,43^\circ$  et  $59,47^\circ$ ).

Ce *corpus* de résultats laisse à penser que la barrière entre la conformation tétraédrique et la conformation plan carré est petite dans tous ces cas de complexes de type  $d^{10}$ . Or pour ce type de complexes une conformation tétraédrique parfaite est attendue,<sup>[38]</sup> comme le montre une analyse orbitale succincte (schéma 2-39).



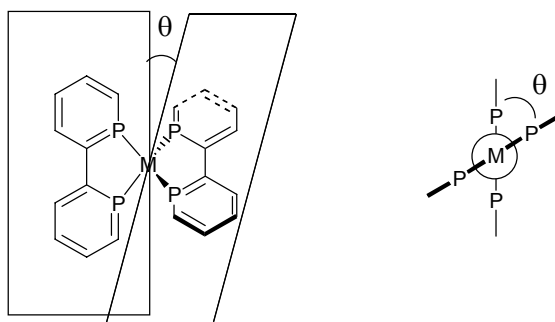
**Schéma 2-39 :** Configuration électronique du bloc d d'un métal à 10 électrons dans la cas du plan carré (à gauche) et dans celui du tétraèdre (à droite), le dernier étant ainsi plus stable.

Il semble clair que le ligand biphosphinine ici n'est pas innocent et nous avons entrepris une étude théorique de ce problème pour mieux l'appréhender.

i. Etude énergétique des conformations possibles pour les complexes  $[M(\text{II-26})_2]^q$ <sup>[39]</sup>

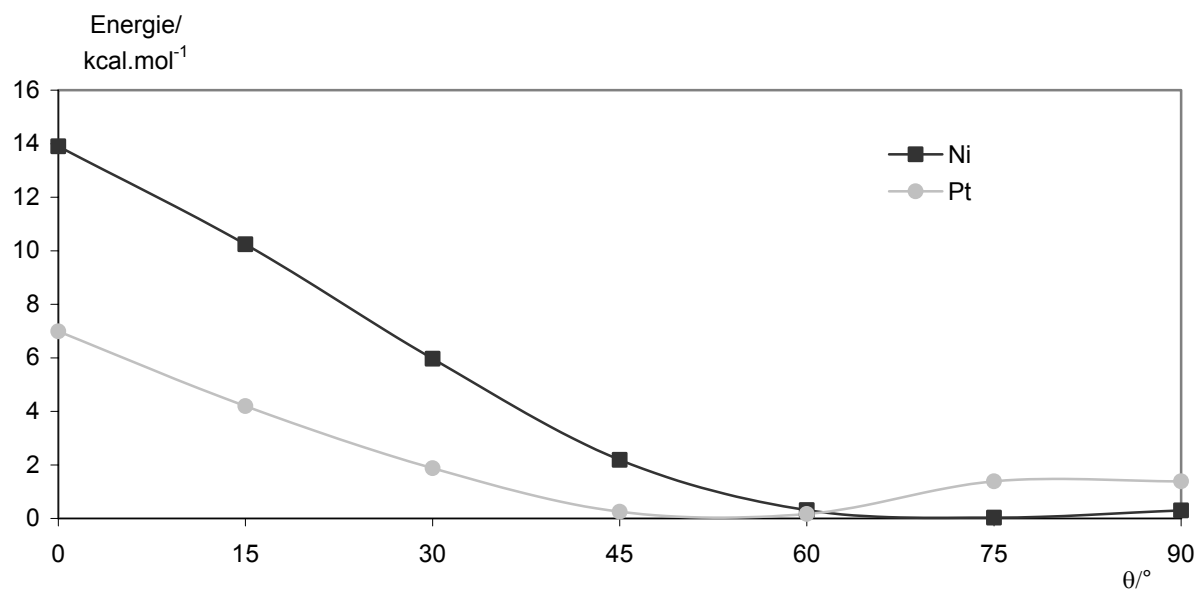
Dans le but d'alléger les calculs, un ligand modèle (la biphosphinine parente **II-26**) a été choisie pour figurer en lieu et place de **II-25**. Cette étude a porté sur les composés suivants  $[M(\text{II-26})_2]^q$  avec  $M = \text{Ru}$  ( $q = -2$ ),  $\text{Co}$  et  $\text{Rh}$  ( $q = -1$ ) et  $M = \text{Ni}$  et  $\text{Pt}$  ( $q = 0$ ) en utilisant la fonctionnelle

DFT B3LYP et les bases 6-31G\* pour C, 6-31G pour Na et H. Les métaux et les atomes de phosphore ont été décrits avec la base Lanl2dz muni du pseudo potentiel associé. Dans le cas du phosphore, un jeu d'orbitales d de polarisation a été ajouté. Les valeurs des énergies des conformations limites (plan carré et tétraèdre) ont été évaluées par des calculs single-point au moyen de la base 6-31+G\* pour C et P et de la base lanl2dz agrémentée d'un set d'orbitales de polarisation f.<sup>[40]</sup> La courbe de potentiel complète reliant la conformation plan carré à la conformation tétraédrique a été étudiée pour chaque métal. L'angle dièdre  $\theta$  est ici précisément défini comme celui entre les plans P-M-P de chaque entité biphosphinine et varie entre 0° (plan carré) et 90° (tétraèdre) par pas de 15 ° (schéma 2-40). A chaque pas, le complexe est optimisé, la symétrie  $D_2$  globale de la molécule étant fixée. Les courbes d'énergie obtenues sont rassemblées figure 2-22, 23 et 24. Il est utile de préciser ici que les points obtenus ne peuvent être caractérisés par un calcul de fréquences, puisqu'au moins un des degrés de liberté est contraint. Puis, pour chaque métal, une optimisation globale sans contrainte (ni d'angle, ni de symétrie) a été réalisée pour déterminer la valeur  $\theta_{eq}$  de  $\theta$  pour laquelle l'énergie est minimale. Ces minima sont par ailleurs caractérisés comme tels par analyse des fréquences. Les caractéristiques géométriques des minima sont reportées dans le tableau 2-7, ainsi que les équivalents expérimentaux.

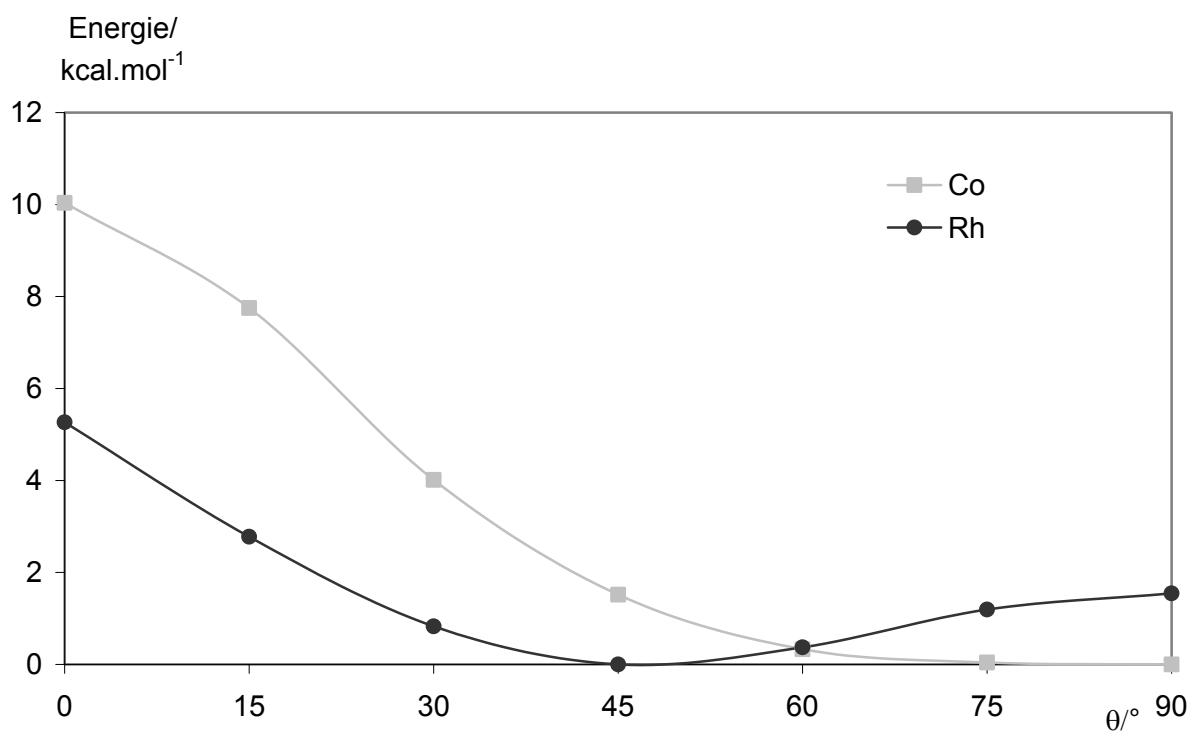


**Schéma 2-40** : Définition de l'angle  $\theta$  dans les complexes  $[M(\text{II-26})_2]^T$ , vue de face à gauche et de côté (convention de Newman) à droite.

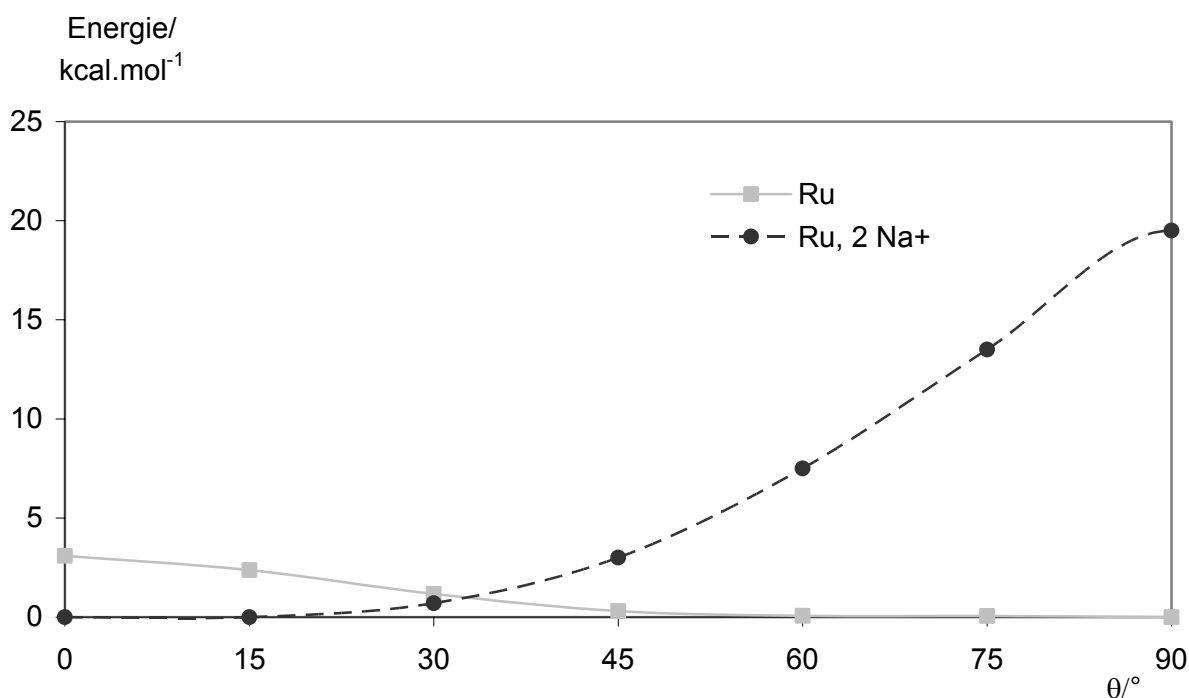




**Figure 2-22 :** Courbes représentant l'énergie en fonction de l'angle  $\theta$  pour les métaux du groupe 10 (Ni et Pt).



**Figure 2-23 :** Courbes représentant l'énergie en fonction de l'angle  $\theta$  pour les métaux du groupe 9 (Co et Rh).



**Figure 2-24 :** Courbes représentant l'énergie en fonction de l'angle  $\theta$  pour le ruthénium (avec et sans contre cation).

Pour tous les métaux testés, l'énergie en conformation plan carré ( $\theta = 0^\circ$ ) est toujours plus élevée que celle des autres conformations. Cependant la différence entre l'énergie du plan carré et celle du tétraèdre est faible et s'échelonne de 3,1 (Ru) à 13,6 kcal.mol<sup>-1</sup> (Ni). On constate par ailleurs que sur toutes les courbes, la région où  $\theta$  est compris entre 45 et 90° est très plate. Ce dernier point est en accord avec les valeurs de  $\theta$  obtenues expérimentalement. Dans les cas du Ni et du Pt, les minima d'énergie sont obtenus pour  $\theta = 70,9$  et  $55^\circ$  resp. ce qui est proche de l'expérience (74,4 et  $59,4^\circ$ ,<sup>[32]</sup> resp.). L'angle dans la structure optimisée du cobalt ( $\theta_{eq} = 75,1^\circ$ ) est également validée par les deux angles mesurés en phase solide (78 et  $83^\circ$ ). En revanche le rhodium fournit de moins bons résultats la valeur théorique et les valeurs expérimentales étant resp. de  $\theta_{eq} = 46,9^\circ$  et  $\theta_{exp} = 59^\circ, 63^\circ$  et  $87^\circ$ . Il est à noter toutefois que la dérivée de la courbe autour de l'équilibre est très faible (variation de moins d'un kcal.mol<sup>-1</sup> entre 30 et  $70^\circ$ ), ce qui peut expliquer l'observation de plusieurs conformères dans la structure cristalline, de même que le comportement fluxionnel du complexe en solution.<sup>[36]</sup> Le cas du ruthénium est plus spectaculaire encore avec une variation inférieure à 0,3 kcal.mol<sup>-1</sup> entre  $\theta = 45^\circ$  et  $90^\circ$  (pour laquelle l'énergie est minimale). Malheureusement, la structure de ce complexe en version non-cryptée n'a pas pu être obtenue à ce jour et empêche toute comparaison directe. En revanche, le complexe a pu être cristallisé en présence de contre cations<sup>[35]</sup> et la structure plan carré qui en résulte correspond au maximum d'énergie de la courbe calculée (sans les contre-cations, figure 2-24, courbe en trait plein). Il est intéressant par ailleurs de discuter de la nature des structures obtenues pour  $\theta = 0^\circ$ . En effet, la contrainte n'étant fixée que sur l'angle dièdre  $\theta$ , le reste étant

laissé libre, les structures obtenues ne sont pas parfaitement planes, voire sont très vrillées comme dans le cas du nickel. Elles ne constituent donc pas la structure d'état de transition entre le passage des  $\theta$  positifs à  $\theta$  négatifs. Des calculs d'états de transition (hors contrainte de  $\theta$  pour permettre l'évaluation des fréquences) ont été tentés ; malheureusement plusieurs fréquences imaginaires sont observées et il est compliqué de faire aboutir le calcul. Le même constat peut être fait pour  $\theta = 90^\circ$ .

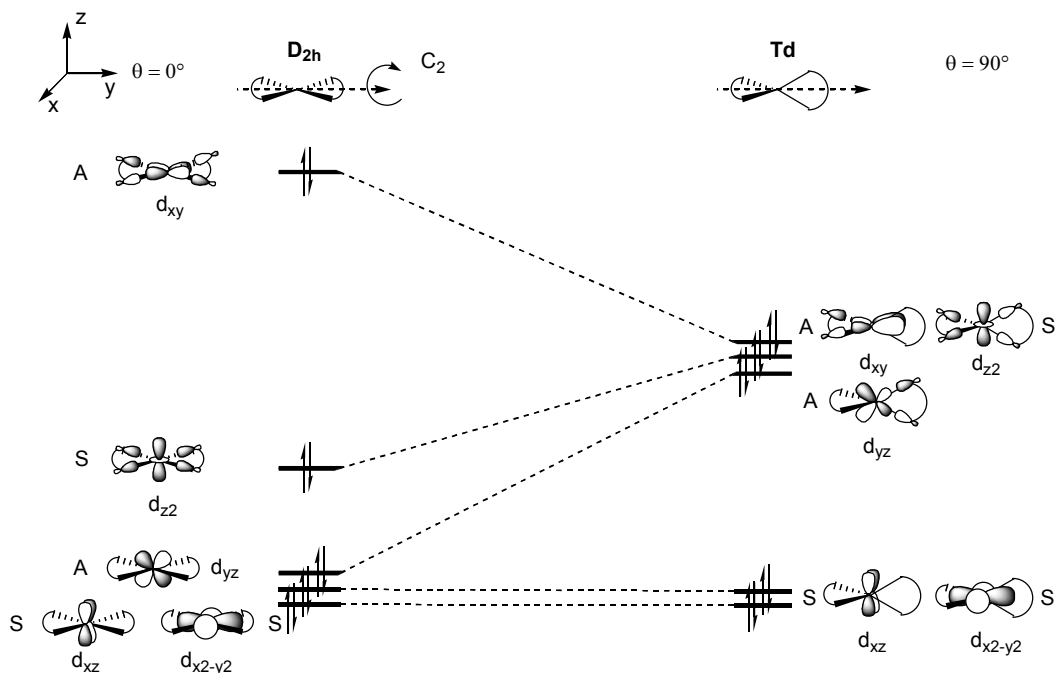
M	M-P (Å)	P=C (Å)	C-C (Å)	P-M-P (°)	$\theta$ (°)
Ni	2,212	1,778	1,472	85,5	71,0
	(2,140)	(1,748)	(1,466)	(85,3)	(74,0)
Pt	2,358	1,779	1,462	81,3	53,5
	(2,264)	(1,748)	(1,46)	(81,4)	(59,4)
Co	2,127	1,798	1,457	84,6	75,1
	(2,100)	(1,764)	(1,457)	(83,8)	(78, 83)
Rh	2,293	1,798	1,455	80,9	46,9
	(2,219)	(1,763)	(1,456)	(81,1)	(59, 63, 87)
Ru	2,255	1,824	1,447	79,1	90,0
	(2,215)	(1,770)	(1,437)	(79,2)	(7,3)

**Tableau 2-7 :** Principaux paramètres structuraux des complexes  $[M(\text{biphosphinine})_2]^q$  ( $M = \text{Ni}, \text{Pt}$  ( $q = 0$ ),  $M = \text{Co}, \text{Rh}$  ( $q = -1$ ) et  $\text{Ru}$  ( $q = -2$ )) optimisés par le calcul. Les valeurs expérimentales sont données entre parenthèses.

Par ailleurs, il est intéressant de discuter les paramètres géométriques autour des centres métalliques (tableau 2-7). On peut remarquer que les distances M-P et P=C sont systématiquement surestimées (en moyenne de 0,061 et 0,037 Å resp.). Les longueurs des liaisons C-C centrales des biphosphinines sont relativement bien décrites, avec une différence moyenne de 0,010 Å, de même que les angles de morsure. Les distances optimisées des liaisons P=C et C-C dans l'unité P=C-C=P sont assez différentes de celles obtenues pour le ligand **II-26** optimisé seul (1,786 et 1,501 Å, respectivement – valeurs expérimentales 1,736 et 1,490 Å<sup>[32]</sup>). Dans le cas du ruthénium, du cobalt et du rhodium, on note un allongement des liaisons P=C et dans tous les cas un raccourcissement des liaisons C-C. Cette tendance est en bon accord avec ce que l'on observe dans les structures expérimentales. Par ailleurs, on constate que les distances P=C dans l'unité P=C-C=P diminue quand  $\theta$  grandit. Par exemple dans le cas du platine, elle passe de 1,786 à 1,777 Å du plan carré au tétraèdre. L'analyse orbitale qui suit va permettre d'éclairer entre autres ce point.

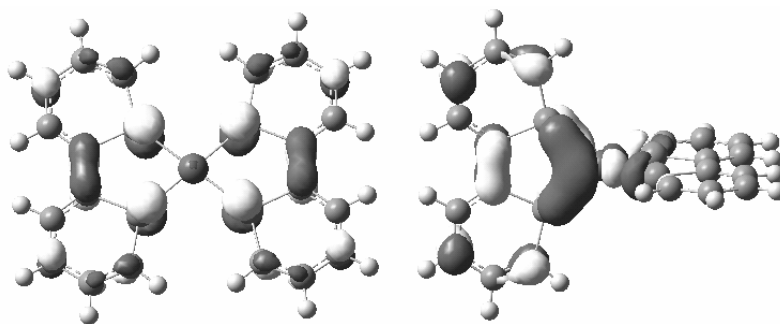
## ii. Analyse orbitale des complexes de conformations plan carré et tétraèdre<sup>[39]</sup>

Une analyse qualitative du diagramme de corrélation du bloc d entre le plan carré et le tétraèdre ne permet pas d'expliquer une différence d'énergie si petite entre les deux conformations. En effet, avec un décompte formel de 10 électrons au centre métallique, la conformation tétraédrique avec cinq orbitales d basses en énergie devrait être plus stable que la conformation plan carré et ses quatre orbitales basses et une très déstabilisée (schéma 2-41).



**Schéma 2-41 :** Diagramme de corrélation du bloc d du passage plan carré ( $D_{2h}$ ) à tétraèdre ( $T_d$ ).

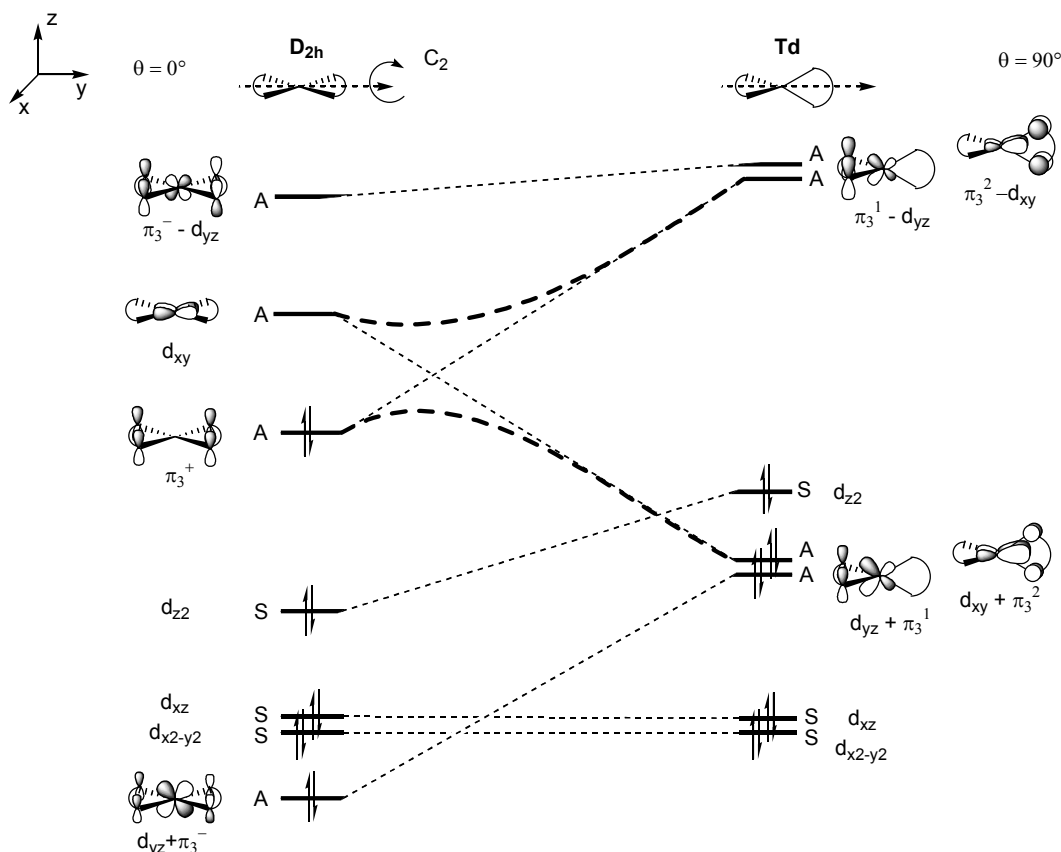
Seules les interactions avec les orbitales  $\sigma$  des ligands sont considérées ici. La transformation géométrique choisie pour passer de l'un à l'autre est la rotation autour de l'axe  $C_2$ . Les notations (S, symétrique et A, antisymétrique) se réfèrent à cette rotation. Ce diagramme justifie que le tétraèdre soit plus stable que le plan carré pour les métaux  $d^{10}$ .



**Figure 2-25 :** HOMOs des complexes  $[Ru(\text{II-26})_2]^{2+}$  en version plan carré à gauche, tétraédrique à droite.

Mais l'examen des structures électroniques des complexes montre que seuls quatre des cinq orbitales du bloc d sont occupées dans les complexes  $[M(\text{II-26})_2]^q$  de conformation plan carré, ce qui en fait des complexes  $d^8$ . Les deux électrons surnuméraires dans ce cas sont localisés dans une orbitale centrée sur le ligand, HOMO du système (figure 2-25, gauche). Cette orbitale correspond à la combinaison en phase des LUMOs des ligands biphosphinine ( $\pi_3^+$ ). De la même façon, on observe que la HOMO du tétraèdre possède des coefficients importants sur le ligand : là encore il s'agit d'une  $\pi_3$ . Cette situation n'est permise que parce que les LUMOs des ligands sont très basses en énergie et sont proches des énergies du bloc d. Le caractère  $\pi$ -accepteur de la phosphinine peut, ici encore être,

invoqué. <sup>[41, 42]</sup> Pour clarifier ce problème, toutes les perturbations du bloc d induites par le système  $\pi$  des ligands sont rassemblées dans le diagramme de perturbation du schéma 2-42. Dans le plan carré, l'effet essentiel est l'intercalation de la  $\pi_3^+$  entre la HOMO et la HOMO-1 d'un pur système  $d^{10}$  avec ligands  $\sigma$ . Pour le tétraèdre, le système  $\pi$  stabilise deux orbitales des trois orbitales les plus hautes occupées. Toutefois, ces deux orbitales restent principalement centrées sur le métal.



**Schéma 2-42 :** Perturbation du diagramme précédent (schéma 2-41) par le système  $\pi$  (en l'occurrence par les combinaisons des  $\pi^3$  des ligands). Il faut noter le croisement entre orbitales frontières de même symétrie : ce croisement est évité et justifie le transfert électronique du ligand vers le métal au passage PC  $\rightarrow$  Td.

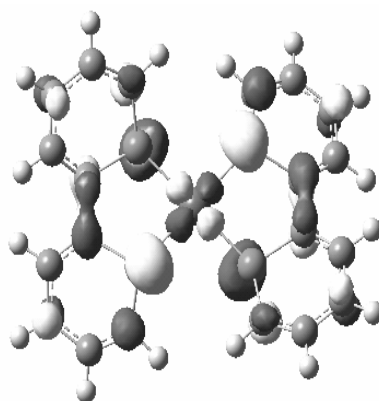
Sur ce schéma, on constate que la rotation qui mène du plan carré (PC) au tétraèdre (Td) peut être donc vue comme la transformation d'un métal formellement  $d^8$  en un centre  $d^{10}$  et donc comme un transfert diélectronique interne du ligand (PC) vers le métal (Td). A chaque extrémité de ce diagramme de Walsh, se trouve un complexe dans sa configuration électronique habituelle, PC,  $d^8$  et Td,  $d^{10}$ . En conséquence le ligand lui-même passe de sa forme réduite à sa forme neutre. Par ailleurs, l'angle de morsure (d'environ  $80^\circ$ ) est plus proche de l'angle idéal du plan carré ( $90^\circ$ ), que le celui du tétraèdre ( $109^\circ$ ). Tous ces facteurs peuvent permettre de mieux appréhender le fait que la différence

énergétique entre la conformation plan carré et la conformation tétraédrique de ce système est très petite.

La participation importante de la LUMO des ligands dans la HOMO du système rend compte d'un transfert électronique du métal (bloc  $d^{10}$  classique) vers le ligand. Cette orbitale, localisée principalement sur le motif  $P=C-C=P$ , est antiliante  $P=C$  et liante  $C-C$  (figure 2-25). Ceci permet de rendre compte des modifications géométriques constatées dans les complexes expérimentaux. En particulier, les distances  $P=C$  et  $C-C$  (1,824 et 1,447 Å, respectivement, tableau 2-7) sont proches de celles mesurées dans l'anion libre **II-26**<sup>-</sup> (1,831 et 1,449 Å, respectivement). On peut donc décrire qualitativement le complexe  $[Ru(\textbf{II-26})_2]^{2-}$  comme un complexe de  $Ru(0)$  coordonné à deux monoanions **II-26**<sup>-</sup>. La différence d'énergie entre les conformations plan carré et tétraédrique dépend fortement de la nature du centre métallique. Cette différence augmente lorsque l'on passe du Co au Ni ou du Ru au Rh, c'est à dire lorsque sur une même ligne, on se déplace de la gauche vers la droite du tableau périodique (tableau 2-8). Par ailleurs, cette grandeur diminue en descendant dans une même colonne de Co à Rh puis de Ni à Pt). En somme, plus l'élément est électronégatif, *i.e.* plus les orbitales  $d$  du métal sont basses en énergie,<sup>[43]</sup> plus le système préférera adopter la conformation tétraédrique (grande différence d'énergie entre les deux conformations). Mais les énergies des orbitales  $d$  sont données pour les atomes neutres. Il faut également tenir compte de l'effet de la charge, qui déstabilise les orbitales d'une molécule lorsqu'elle devient plus négative. Là encore, on constate que du Ni au Co<sup>-</sup> et du Rh<sup>-</sup> au Ru<sup>2-</sup>, l'augmentation de la charge corrèle avec la diminution de l'écart énergétique PC/Td. Ces constatations permettent de rationaliser les effets décrits plus haut : si le métal possède des orbitales  $d$  de haute énergie (comme pour le ruthénium par exemple), la LUMO des ligands sera proche en énergie et pourra interagir facilement avec ces dernières (orbitale  $\pi_3^+$  basse en énergie dans le schéma 2-42). Le plan carré en sera stabilisé au point de flirter avec le tétraèdre. Si en revanche, les orbitales  $d$  sont basses en énergie, la LUMO des ligands interagira moins et le tétraèdre sera bien plus stable que le plan carré (orbitale  $\pi_3^+$  haute en énergie dans le schéma 2-42). Cette analyse est corroborée par l'étude des HOMOs du complexe de nickel. Dans ce cas, en effet, le plan carré est difficile à stabiliser et présente une géométrie distordue comme le montre la figure 2-26. Nos calculs n'imposant que la géométrie  $D_2$  dans le complexe (et non un  $D_{2h}$  pour le plan carré, c'est-à-dire que le système est laissé libre de ne pas rester plan), les ligands biphosphinines se sont twistés suffisamment pour permettre à l'orbitale  $d_{xy}$  d'avoir un recouvrement liant avec les LUMO des ligands. Cette déformation géométrique forte rend compte de la difficulté pour ce système d'adopter la configuration plan carré et il est vraisemblable qu'un calcul de cette molécule en symétrie  $D_{2h}$  (molécule plane) aurait donné une différence d'énergie avec le tétraèdre bien supérieure aux 13,6 kcal.mol<sup>-1</sup> reportés ici.

Métal	Co <sup>-</sup>	Ni	Ru <sup>2-</sup>	Rh <sup>-</sup>	Pt
Différence entre l'énergie du PC et du Td (kcal.mol <sup>-1</sup> )	10,0	13,6	3,1	3,7	4,7
Energie des orbitales d <sup>[43]</sup> (eV)	-12,12	-12,92	-9,31	-9,45	-10,37

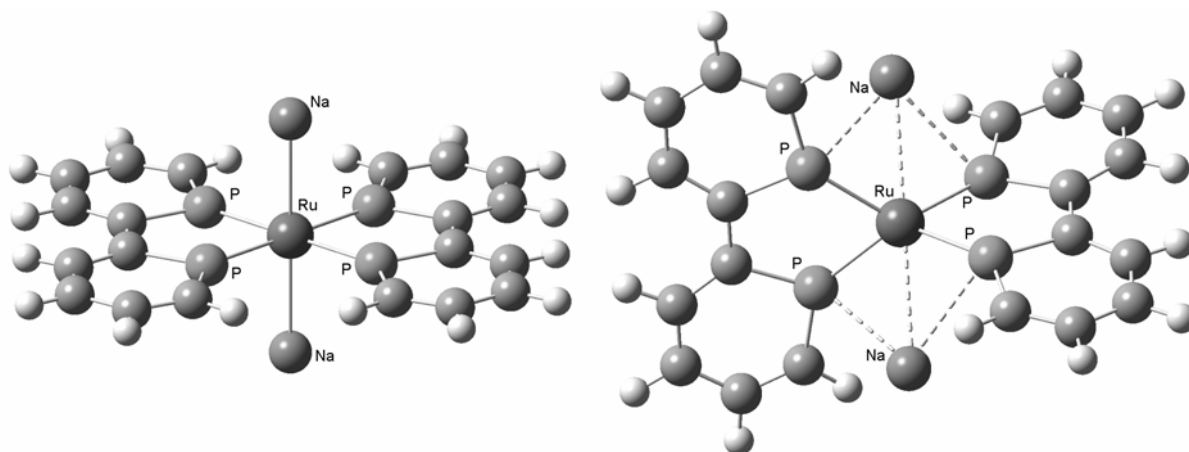
**Tableau 2-8 :** Différence d'énergie entre le plan carré et le tétraèdre dans les complexes [Ru(**II-26**)<sub>2</sub>]<sup>†</sup> et énergie des orbitales d des métaux neutres correspondants.



**Figure 2-26 :** HOMOs du complexes [Ni(**II-26**)<sub>2</sub>] en version plan carré (l'axe z est pris perpendiculaire au plan de la feuille).

### iii. Le rôle du contre cation dans le complexe de ruthénium<sup>[39]</sup>

Revenons quelque peu sur le cas du ruthénium. L'accord entre théorie et expérience est là assez mauvais, puisque les  $\theta = 7,3^\circ$  de la structure RX sont loin du  $\theta_{eq} = 90^\circ$  donné par le calcul. Il est légitime de s'interroger sur le rôle des contre-cations dans ce complexe, puisque ceux-ci sont très proche de la sphère de coordination du métal (Ru-Li = 2,740(3) Å <sup>[32]</sup>). La courbe de rotation a donc été recalculée en présence de deux ions Na<sup>+</sup>. Le choix du remplacement du lithium par le sodium est motivé par le fait suivant : nos calculs étant réalisés en l'absence de solvant, il nous semblait judicieux d'utiliser un cation plus gros qui gardera une distance raisonnable avec le métal. A chaque pas, le complexe a été optimisé dans la symétrie C<sub>2</sub> (figure 2-24, trait pointillé). Les paramètres géométriques des structures ainsi calculées sont assez proches de ceux des structures sans contre ions, mais la courbe énergétique est cette fois croissante, avec un plan carré plus stable que le tétraèdre de 19,5 kcal.mol<sup>-1</sup>. La géométrie de plus basse énergie est obtenue pour un angle de 11,8°, ce qui est en bon accord avec la valeur expérimentale.



**Figure 2-27 :** Géométrie des complexes  $[Ru(\text{II-26})]Na_2$  optimisés en symétrie  $C_2$  en version plan carré à gauche et tétraédrique à droite.

Dans ce calcul, l'énergie totale ( $E_{\text{tot}}$ ) a été décomposée de la façon suivante :  $E_{\text{tot}} = E_{\text{comp}} + E_{2Na^+} + E_{\text{int}}$  où  $E_{\text{comp}}$  est l'énergie du complexe isolé  $[Ru(\text{bp})_2]^{2-}$ ,  $E_{2Na^+}$  celle des contre cations et  $E_{\text{int}}$  leur énergie d'interaction. Ces résultats ont été obtenus en tenant compte de la *basis set superposition error* (BSSE), qui s'est avérée être assez stable au cours de la rotation (entre 4,0 et 5,6 kcal mol<sup>-1</sup>). Cette correction est nécessaire lorsque l'on réalise des décompositions d'énergie : elle consiste à calculer les énergies des différents fragments en utilisant les bases vides des autres fragments. Ainsi, si par exemple une part de la densité électronique des cations est délocalisée sur les orbitales du complexe, la stabilisation résultante est prise en compte. Les résultats des calculs effectués pour  $\theta$  variant de 0 à 90° par pas de 15° sont rassemblés dans le tableau 2-9. Les énergies  $E_{\text{comp}}$  et  $E_{2Na^+}$  tendent à stabiliser la conformation tétraédrique, de 2,5 et 6,2 kcal.mol<sup>-1</sup>, respectivement. En revanche, l'interaction de stabilisation entre les deux cations et le complexe dianionique favorise fortement la conformation plan carré (de 28,2 kcal.mol<sup>-1</sup>). Cette valeur permet de justifier l'allure de la courbe obtenue avec les contre cations.

$\theta$ (°)	0	15	30	45	60	75	90
$E_{\text{tot}}$	-19,5	-19,5	-18,8	-16,5	-12,0	-6,0	0,0
$E_{\text{comp}}$	2,5	1,8	0,8	0,0	-0,4	-0,5	0,0
$E_{2Na^+}$	6,2	6,2	6,0	5,3	4,2	2,4	0,0
$E_{\text{int}}$	-28,2	-27,5	-25,6	-21,8	-15,8	-7,9	0,0

**Tableau 2-9 :** Décomposition de l'énergie (en kcal.mol<sup>-1</sup>) du complexe  $[Ru(\text{II-26})]^{2-}, 2Na^+$  au cours de la rotation en fonction de  $\theta$ .

L'interaction entre métal et contre cations dans ces systèmes peut par ailleurs être évaluée par la valeur de la distance entre ces atomes dans les deux conformations limites. En effet, dans le complexe plan carré les distances Ru...Na sont courtes (2,668 Å), ce qui rend compte d'une interaction forte entre les métaux. Dans la géométrie tétraédrique en revanche, les distances Ru...Na sont plus longues (2,970 Å). On explique bien ainsi la grande valeur de  $E_{\text{int}}$  mesurée pour le plan



carré. On remarque toutefois, que les distances métal...contre cations sont sous-évaluées et ce parce que dans notre modèle, nous n'avons pas pu tenir compte de l'effet de la solvation, qui intervient dans le complexe expérimental où les cations lithium sont coordonnés chacun à trois molécules de THF. Il est clair que de telles distances exaltent de façon artificielle l'effet de stabilisation exercé sur le PC. Nous avons réoptimisé le complexe PC avec les cations, en fixant cette fois la distance à celle observée dans la conformation Td (i.e. 2,970 Å). Le PC reste dans ce cas plus stable mais seulement de 7 kcal.mol<sup>-1</sup>. Ce dernier calcul permet de vérifier que l'effet stabilisant des contre cations est important, et qu'il n'est pas dû à un artefact de calcul.

En somme cette étude a permis de rationaliser l'observation de géométries distordues par rapport à la conformation tétraédrique attendue pour les complexes d<sup>10</sup>-[M(**II-26**)<sub>2</sub>]<sup>q</sup> (M = Ni, Pt, Co, Rh et Ru). Cet effet a été quantifié grâce à une analyse orbitalaire et relié à l'énergie des orbitales d des métaux correspondants. Par ailleurs, dans le cas du complexe de ruthénium, l'effet stabilisant vis à vis du PC des contre cations a été expliqué par une décomposition de l'énergie du système en énergie du complexe, énergie des cations et énergie d'interaction.

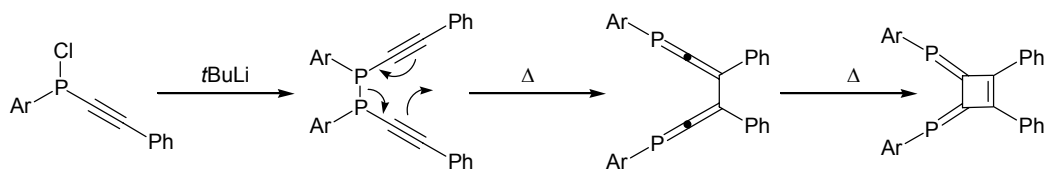
## 2) Complexes neutres et diréduits de diphosphabutadiènes.

Il existe une analogie structurale entre les complexes de biphosphinines et les complexes de (1,4)diphosphabutadiènes qui comprennent le même motif P=C-C=P chélatant le centre métallique.



**Schéma 2-43 :** Structure élémentaire d'un complexe de biphosphinines et d'un complexe de (1,4)diphosphabutadiènes.

Si ces deux structures se ressemblent beaucoup, elles n'ont, à ce jour, pas du tout conduit aux mêmes applications. Les complexes de (1,4)diphosphabutadiènes stériquement encombrés ont en effet révélé des propriétés intéressantes en catalyse, ce qui n'est pas le cas des dérivés de la phosphinine, sensible qu'elle est aux attaques nucléophiles une fois coordonnée à un centre métallique (cf III-C-1). Le ligand bidentate (3,4)-bis(phosphinidène)cyclobutène a été synthétisé pour la première fois il y a près de vingt ans par le groupe de Appel. <sup>[44]</sup> Il est obtenu de façon très élégante par la succession d'un réarrangement de Cope puis d'une électrocyclisation sur le (3,4)-diphospha-(1,5)-hexadiyne.

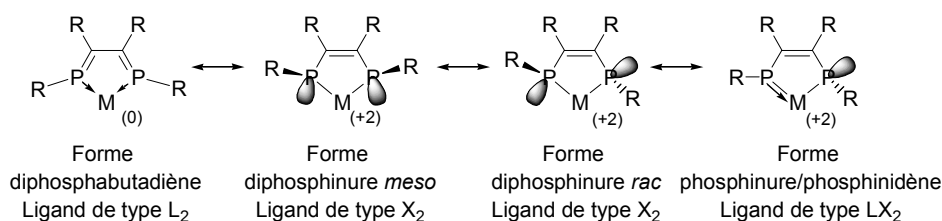


**Schéma 2-44 :** Synthèse du (3,4)-bis(phosphinidène)cyclobutène.

La chimie de ce composé a ensuite été longuement étudiée par l'équipe de Yoshifuji. [45, 46, 47, 48] Il peut notamment servir de ligand bidenté pour former des complexes du groupe 10 exploités en catalyse. Parmi les réactions étudiées, on peut citer le couplage d'un alcyne vrai avec un bromure d'aryle en présence d'iodure de cuivre ( $M=Pd$ ), [49] la polymérisation de l'éthylène ( $M=Pd^{[50]}$ ,  $Ni^{[51]}$ ), l'hydroamination des diènes ( $M=Pd$ ), [52] la silylation déshydrogénative des cétones ( $M=Pt$ ) [53] et la conversion d'alcools allyliques ( $M=Pd$ ). [54]

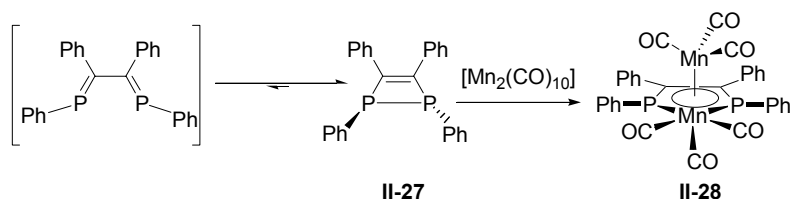
i. Introduction bibliographique : les (1,2)-dihydrophosphétènes comme (1,4)-diphosphabutadiènes "masqués".

Avant d'entamer cette discussion, il convient de rappeler que les complexes de diphosphabutadiènes peuvent être décrits par différentes formes mésomères au niveau du métallacycle, les principales sont présentées dans le schéma 2-45.



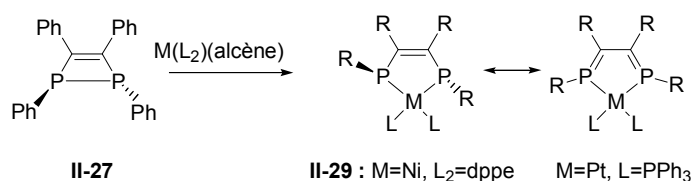
**Schéma 2-45 :** Formes mésomères présentes dans les complexes de diphosphabutadiènes.

Si des diphosphabutadiènes stériquement encombrés sont généralement utilisés en chimie de coordination, c'est pour permettre une protection cinétique de la double liaison  $P=C$ , mais aussi pour éviter la réaction électrocyclique qui se produit sur les ligands libres substitués par de petits groupes fonctionnels (des phényles par exemple). Cette réaction conduit à des noyaux (1,2)-dihydrophosphetènes **II-27**. [55] Mais la liaison  $\sigma$  P-P peut être clivée en retour par insertion oxydante d'un métal. Toute une chimie de coordination des dihydrophosphetènes s'est donc développée en parallèle de celle des diphosphabutadiènes : les mêmes structures peuvent être obtenues par les deux voies et ce sont les paramètres électroniques en leur sein qui induiront tel ou tel forme mésomère (schéma 2-45). Par exemple, la réaction avec le manganèse décacarbonyle donne accès au complexe dimangané **II-28** où le ligand **II-27** agit comme un donneur à 8 électrons (schéma 2-46). [56] Un atome de manganèse s'est inséré dans la liaison P-P, tandis que l'autre est coordonné  $\pi$  au métallacycle à cinq chaînons formé. Dans la structure, les atomes de phosphore sont plans. Le ligand fournit donc les quatre électrons de leurs paires libres et les quatre électrons des liaisons  $P=C$ .



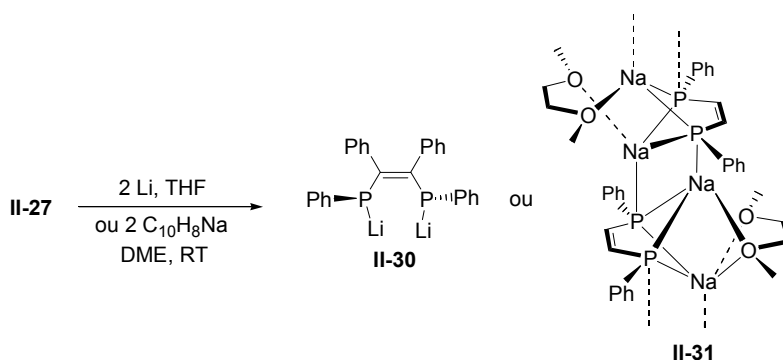
**Schéma 2-46 :** Le (1,2)-dihydrophosphetènes **II-27** comme diphosphabutadiène masqué : réactivité vis-à-vis d'un précurseur de  $Mn(0)$  [56]

Le même schéma réactionnel peut être appliqué aux métaux du groupe 10 et l'insertion d'un fragment  $[ML_2]$  ( $M=Ni(0)$  ou  $Pt(0)$ ,  $L$ =phosphine ou  $L_2$ =diphosphine) dans la liaison P-P a été réalisée. En fonction du métal et des ligands  $L$  utilisés, le ligand **II-27** peut être décrit plutôt comme un diphosphinure *rac*, ou comme un diphosphabutadiène. Par exemple, la structure du complexe  $[(\mathbf{II-27})Ni(dppe)]$  est du premier type, comme l'atteste les longueurs des liaisons C=C et P-C, la présence d'atomes de phosphore pyramidaux et la géométrie globale autour du métal comme un plan carré distordu (angle dièdre entre les plans des ligands de  $38^\circ$  - configuration plutôt  $d^8$ ), tandis que le complexe  $[(\mathbf{II-27})Pt(PPh_3)_2]$  est plus proche du tétraèdre (configuration plutôt  $d^{10}$ ) et donc de la seconde structure. <sup>[57]</sup>



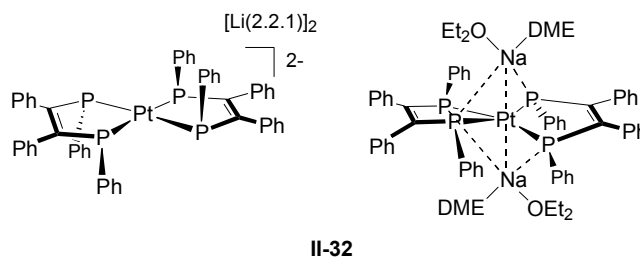
**Schéma 2-47 : Synthèse de complexe de nickel et platine par addition oxydante sur **II-27**.**

Mais la liaison P-P peut également être coupée par réduction diélectronique du cycle. Cette réaction fournit des dianions qui peuvent être vus comme les formes diréduites de (1,4)-diphosphabutadiènes. Le dianion sodique a pu être cristallisé, le schéma 2-48 montre la structure polymérique qu'il adopte en phase solide. <sup>[58]</sup>



**Schéma 2-48 : Synthèse des dianions **II-30** et **II-31**.**

Ces anions peuvent ensuite être opposés à des précurseurs métalliques pour fournir, à l'instar des travaux présentés sur la biphosphinine plus haut, de nouveaux complexes réduits. Par exemple, un précurseur de  $Ni(II)$ ,  $[NiCl_2(dppe)]$ , a permis, par cette voie alternative, l'accès au complexe **II-29**. L'état d'oxydation du métal reste cette fois inchangé (+II) au cours de la synthèse.



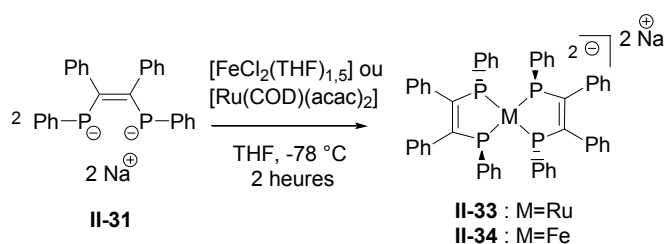
**Schéma 2-49 : Complexe de platine homoleptique de **II-27**.**

Par cette voie, a été synthétisé **II-32**, complexe dianionique homoleptique de **II-27**.<sup>[58]</sup> Et comme dans le cas du nickel, l'examen des paramètres structuraux de ces composés prouve l'état d'oxydation II du métal. En version cryptée, la géométrie du complexe est de type plan carré avec l'atome de platine comme centre de symétrie de l'édifice, ce qui plaide en faveur d'une configuration électronique  $d^8$  au métal. Les deux molécules de diphosphétène adoptent une configuration *meso*. Les phosphores sont très pyramidaux comme ceux de phosphines. Comme dans la structure du dianion **II-27**<sup>2-</sup>, les distances P=C sont longues (1,86 Å) et les distances C-C de jonction sont courtes (1,36 Å). En version non-cryptée, l'analyse structurale des unités diphosphétène est, à peu de chose près, identique (P=C longues, C-C courtes). En revanche, la géométrie autour du métal n'est plus, loin s'en faut, plan carré. En faisant abstraction des atomes de sodium, il s'agit d'un intermédiaire entre plan carré et tétraèdre avec un angle  $\theta$  de 46°. Les atomes de sodium sont en interaction faible à la fois avec le métal (Pt-Na = 2,93 et 2,95 Å) et avec les atomes de phosphore (Pt-P = 3,21 et 3,22 Å). L'ensemble de ces données interdit de regarder ces complexes comme des complexes de  $Pt^{2-}$  coordonnés à deux ligands diphosphabutadiènes. Le métal est du degré d'oxydation II, il est coordonné à deux ligands dianioniques. Cette propriété s'explique bien par le caractère accepteur de ces ligands.

Pour pouvoir compléter cette série de travaux et établir un parallèle avec l'étude des complexes réduits à base de biphosphinines, nous avons entrepris la synthèse de complexes réduits de métaux du groupe 8 (Fe, Ru) par la voie dianionique présentée plus haut.

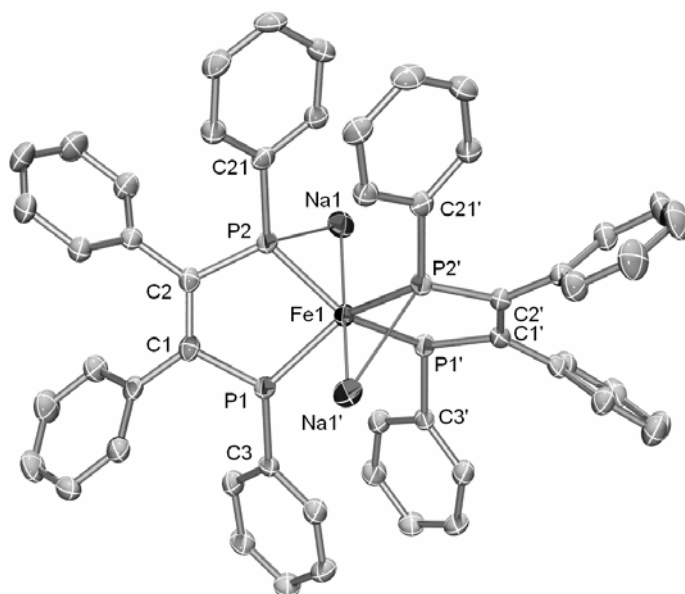
## ii. Synthèse de complexes dianioniques du fer et du ruthénium <sup>[59]</sup>

Ces réactions ont été effectuées à partir du dianion du (1,2,3,4)tétraphenyl-diphosphétène **II-31** obtenu par diréduction au naphthalénure de sodium du composé **II-27** (schéma 2-48). Ces sels de sodium ont été mis en présence de précurseurs de fer et de ruthénium(II),  $[FeCl_2(THF)_{1.5}]$  <sup>[60]</sup> et  $[Ru(COD)(acac)_2]$ .<sup>[61]</sup>

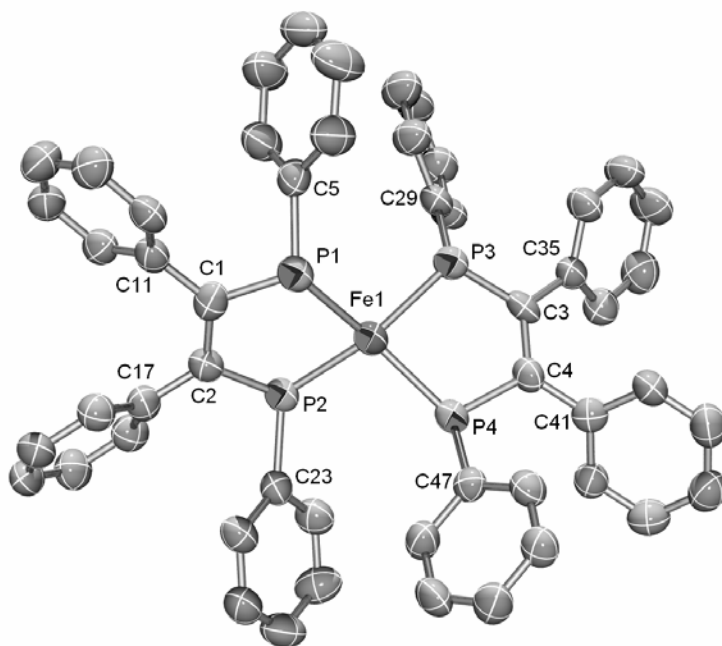


**Schéma 2-50 : Synthèse des complexes dianioniques **II-33** et **II-34**.**

Les complexes **II-33** et **II-34** obtenus sont très sensibles à l'eau et à l'oxygène. Un spectre RMN  $^{31}\text{P}$  du complexe de ruthénium **II-33** présente un unique signal à 105,2 ppm, ce qui rend compte d'une structure symétrique (ou du moins fluxionnant très rapidement). Malheureusement ce complexe s'est avéré instable thermiquement, et malgré sa manipulation sous atmosphère d'argon, il se décompose en quelques heures. Cette réactivité a donc empêché toute caractérisation par  $^{13}\text{C}$  et une éventuelle cristallisation. De son côté, le complexe de fer **II-34** nous réservait également quelques caprices. Aucune caractérisation RMN de ce produit n'a été permise du fait de l'absence totale de signal. Pensant tout d'abord que ceci pouvait provenir d'une faible solubilité, nous avons essayé divers solvants aprotiques (éther ou DME) sans succès. Par ailleurs, malgré une solution fortement colorée (marron), nous n'observions pas de dépôt pouvant confirmer nos soupçons. Nous avons donc pensé que le complexe pouvait être paramagnétique. Malheureusement toute tentative d'enregistrement d'un spectre RPE a échoué, l'ensemble du spectre étant brouillé par un signal intense et extrêmement large. Il y avait résolument en solution un composé paramagnétique (ce qui peut rationaliser l'absence de tout signal RMN) mais on ne peut rien dire de plus. Il peut s'agir d'une impureté de fer qui masque un éventuel signal RPE du complexe. L'absence totale de sous structure semble infirmer la possibilité que le signal lui-même provienne de **II-34**. En revanche, ce composé semble plus stable que son équivalent au ruthénium et des cristaux ont pu être obtenus à  $-18^\circ\text{C}$ . Dans le but d'établir une comparaison, nous avons isolé de nouveaux cristaux en présence de [2.2.2] dans lesquels les cations sodium sont cette fois cryptés.



**Figure 2-28 :** Structure rayons X du complexe dianionique [**II-34**( $\text{Na}^+$ ) $_2$ ]. Les six molécules de THF coordonnées aux cations sodium ont été ôtées par soucis de clarté. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés : Fe1-P2', 2,1921 ; Fe1-P2, 2,192(1) ; Fe1-P1, 2,208(1) ; Fe1-P1', 2,208(1) ; Fe1-Na1, 3,288(1) ; Fe1-Na1', 3,288(1) ; P1-C1, 1,814(3) ; P1-C3, 1,818(4) ; C1-C2, 1,364(5) ; P2-C2, 1,803(3) ; P2-C21, 1,827(4) ; P2-Na1, 2,992(2) ; P1-Na1', 3,416(2) ; Na1-P1', 3,416(2) ; P2'-Na1', 2,992(2) ; P2-Fe1-P1, 82,30(3) ; P2-Fe1-P1', 82,30(3) ; C2-P2-Fe1, 113,9(1) ; C1-P1-Fe1, 113,0(1).



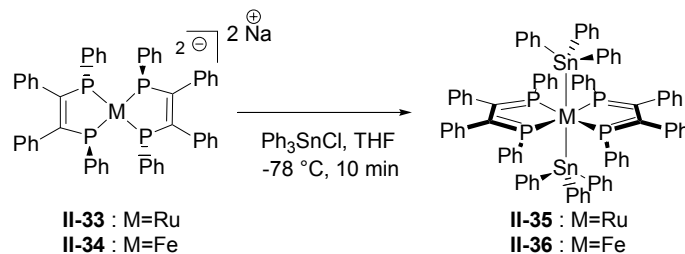
**Figure 2-29 :** Structure rayons X du complexe dianionique **II-34**. Les deux molécules de cryptant et leur cation et les quatre THF de la maille ont été ôtés par soucis de clarté. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés : Fe1-P1, 2,2292(2) ; P1-C1, 1,8097(7) ; C1-C2, 1,362(1) ; P2-Fe1-P1, 81,139(8) ; C1-P1-Fe1 113,01(2).

Dans les deux cas, le complexe **II-34** adopte une géométrie tétraédrique distordue autour du métal. Les angles dièdres  $\theta$  entre les plans définis par les deux motifs P-Fe-P sont resp. de  $42,6^\circ$  et  $43,2^\circ$  avec les cations non-cryptés et avec les cations cryptés. La pyramidalité des atomes de phosphore (en moyenne  $347^\circ$  pour **II-34**(Na<sup>+</sup>)<sub>2</sub>) et  $341^\circ$  pour **II-34**) est intermédiaire entre celle d'authentiques phosphines ( $\sim 300^\circ$ ) et celle d'unité  $sp^2$  ( $360^\circ$ ). Par ailleurs, les valeurs des distances C-C au sein du cycle sont assez courtes (1,365 et 1,362 Å pour **II-34**(Na<sup>+</sup>)<sub>2</sub>) et pour **II-34** resp.). Ces deux derniers points démontrent que la charge négative est répartie partiellement sur les ligands et qu'il n'est pas permis de considérer ces complexes comme des complexes bis(diphosphabutadiène) du Fe<sup>2-</sup>. Le complexe en version non crypté mérite quelques commentaires supplémentaires : les deux atomes de sodium interagissent faiblement à la fois avec le métal et avec les atomes de phosphore, ce qui rappelle le cas du complexe de platine **II-32**.<sup>[58]</sup> Les liaisons Fe-Na sont très longues (3,288 et 3,288 Å) et dépassent la somme des rayons covalents (2,71 Å), de même que les liaisons Fe-P (2,992 ou 3,416 Å, somme de rayons covalents = 2,62 Å). L'effet des atomes de sodium sur la géométrie du complexe semble donc négligeable, d'autant qu'ils n'induisent qu'une modification minime ( $0,6^\circ$ ) de la valeur de l'angle  $\theta$ .

### iii. Synthèse de complexes distannés neutres du fer et du ruthénium <sup>[59]</sup>

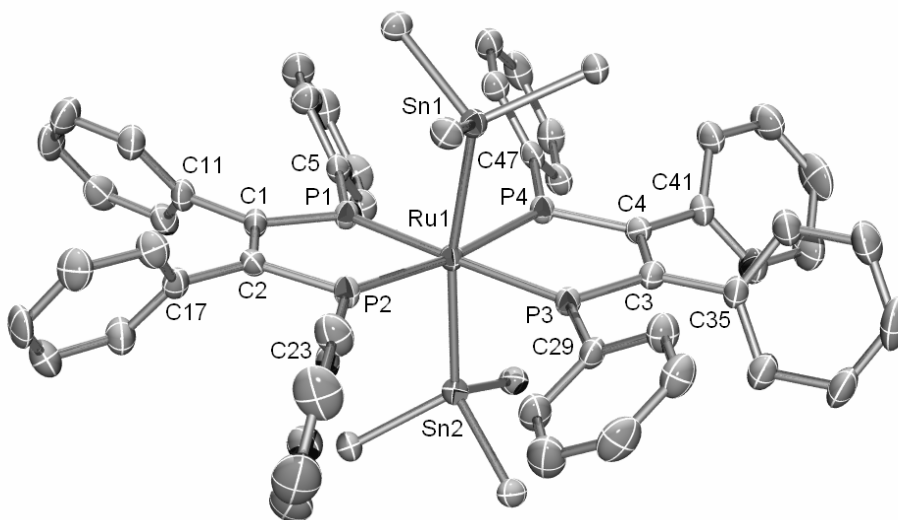
L'ajout de l'oxydant chlorure de triphényle étain conduit à une attaque au centre métallique pour donner les complexes de ruthénium **II-35** et de fer **II-36** correspondants (schéma 2-51). Les complexes isolés sous forme de poudres sont stables à température ambiante. **II-36** présente une

légère sensibilité à l'air. Les caractérisations RMN apportent peu d'informations si ce n'est le couplage entre les atomes de phosphore et les isotopes 117 et 119 de l'étain (spin  $1/2$ ) qui fournit des satellites ( $^2J_{\text{Sn-P}} = 57,9$  Hz pour **II-35** et 144,8 Hz pour **II-36**). Les déplacements phosphore de ces espèces de 229,0 ppm et 223,6 ppm sont très déblindés et attestent du caractère  $sp^2$  de l'atome de phosphore dans ces molécules.



**Schéma 2-51** : Synthèse des complexes **II-35** et **II-36**.

De jolis cristaux verts du complexe de Ru **II-35** ont été obtenus dans le toluène. La structure RX confirme la structure de type bis(diphosphabutadiène) du complexe, la géométrie de l'ensemble est octaédrique, faisant état d'un métal de type  $d^6$  (figure 2-30). Les ligands triphényl étain sont situés sur l'axe principal, tandis que les deux metallacycles phosphorés sont dans le plan médiant du complexe. Les atomes de phosphore sont comme attendus plans (moyenne de  $\Sigma$ angles  $359,9^\circ$ ). Les distances P=C sont caractéristiques de doubles liaisons (en moyenne 1,721 Å).

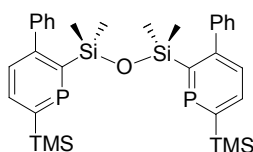


**Figure 2-30** : Structure rayons X du complexe dianionique **II-35**. Les atomes de carbone des groupements triphényl étain et une molécule de chloroforme ont été ôtés par soucis de clarté. Distances (Å) et angles ( $^\circ$ ) sélectionnés : Ru1-Sn1, 2,6929(3) ; Ru1-P1, 2,267(1) ; Ru1-P2, 2,301(1) ; P1-C1, 1,711(4) ; C1-C2, 1,441(5) ; P1-Ru1-P2, 78,00(3) ; C1-P1-Ru1, 117,3(1) ; C2-C1-P1, 114,3(2).

## C. Conclusions et perspectives

Dans un premier temps nous avons présenté les résultats obtenus dans le cadre de l'étude de la liaison P•P à un électron. La première liaison de ce type avait été isolée dans un macrocycle comportant des entités phosphinines. Nous avons montré qu'elle était possible dans des systèmes beaucoup moins contraints. Lorsque les deux unités phosphinines ne sont reliées que par un bras, la formation de la liaison P•P à un électron dépend des conditions du milieu : elle est permise en solution en présence d'un cryptant ou bien à très basse température (150 K). L'étude de la réduction partielle d'une monophosphinine a par ailleurs montré qu'une telle liaison pouvait ne pas être intramoléculaire. La liaison se forme à 150 K et est rompue en solution : nous avons réalisé la synthèse d'un *interrupteur thermique*. Nos efforts se sont ensuite concentrés sur un macrocycle comportant trois entités phosphinines, malheureusement l'étude de sa réduction fut infructueuse. Ces travaux nous ont conduits à la synthèse des analogues du calix 2 de phosphinine en version carbonée et azotée. La première interaction 4 centres carbonés/1 électron a ainsi été mise en évidence. Cette espèce, caractérisée par RPE et par diffraction des rayons X, peut être vue comme l'*état de transition figé d'un transfert monoélectronique*. Le spectre RPE a par ailleurs démontré l'existence d'un phénomène dynamique dans la molécule : soit la densité électronique se déplace au cours du temps, soit la molécule elle-même bouge. Les résultats obtenus en réduction avec le pyridinophane se sont révélés décevants. Dans un second temps, nous avons tiré partie des propriétés  $\pi$ -acceptrices du phosphore  $sp^2$  pour étudier des complexes de métaux réduits stabilisés par des biphosphinines ou des équivalents de diphosphabutadiène. Les complexes  $d^{10}$  homoleptiques de biphosphinines synthétisés par Rosa ont fait l'objet de calculs DFT. Ainsi leurs géométries originales de tétraèdre distordu ont été rationalisées. La LUMO de la biphosphinine s'intercale avec les orbitales du bloc d du métal pour amoindrir l'écart énergétique entre plan carré et tétraèdre. La rotation des biphosphinines dans ces complexes s'accompagne d'un phénomène d'oxydo-réduction interne. Enfin nous avons réalisé la synthèse de complexes réduits de diphosphabutadiènes. Ces complexes présentent une analogie structurale avec les complexes de biphosphinines, même si leurs ligands sont beaucoup plus flexibles que ces derniers.

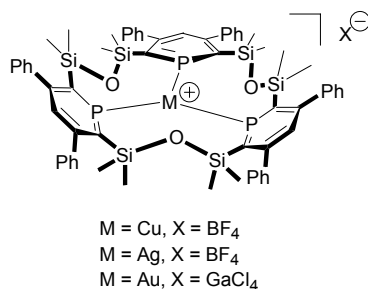
Ces travaux ont ouvert l'accès à de nouvelles pistes de recherche, sans toutefois permettre à aucune de réellement trouver sa conclusion. On peut donc penser à de nombreux travaux possibles à partir de ces études. Si l'étude de la biphosphinine **II-3** a été fructueuse, nous n'en avons pas moins constaté que la tension de cycle induite par le bras  $SiMe_2$  entre les deux phosphinines devait rendre l'interaction entre les atomes de phosphore plus compliquée. Pour poursuivre ces travaux, nous pourrions donc synthétiser une biphosphinine possédant un bras plus long, comme un bras  $SiMe_2-O-SiMe_2$ .



**Schéma 2-52 :** Biphosphinine proposée pour une étude de liaison à un électron.

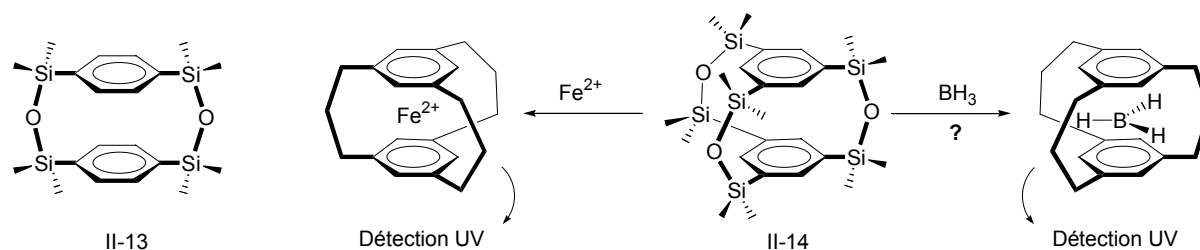


Par ailleurs, le macrocycle **II-6** qui comporte trois entités phosphinine a déjà donné lieu à une étude en chimie de coordination avec des métaux du groupe 11.<sup>[19]</sup> Leur géométrie trigonale plane est classique pour des complexes d<sup>10</sup> à 16 électrons.<sup>[62]</sup> Il pourrait être intéressant d'étudier l'oxydation de ces composés, dans la mesure où ce macrocycle est très flexible et où il pourrait aisément adopter un changement de géométrie. On pourrait typiquement aller vers un complexe de type T caractéristique des d<sup>8</sup> tricoordonnés.<sup>[63]</sup>



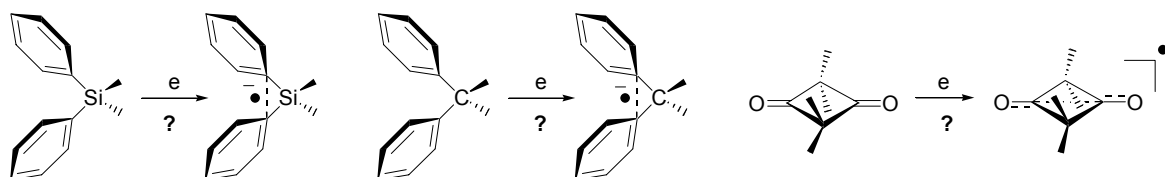
**Schéma 2-53 :** Complexes synthétisés du macrocycle **II-6** de métaux du groupe 11.

De la même façon, nous avons réalisé la synthèse de trois macrocycles carbonés dont un seul a été exploité dans le cadre de notre étude. Pourtant le macrocycle *para* **II-13** et la cage **II-14** nous semble présenter un intérêt, notamment pour la détection UV de cations ou de petites molécules. En effet, la distance interplanaire dans la cage par exemple est de 3,5 Å. On peut donc imaginer intercaler des molécules comme BH<sub>3</sub>. Des tests préliminaires ont été réalisés en mettant en présence en solution une quantité équimolaire de sels de Fe(II) et **II-14**. Le spectre obtenu est différent de la somme des deux spectres, ce qui prouve une interaction entre les deux molécules.



**Schéma 2-54 :** Utilisation potentiel des macrocycles **II-13** et **II-14** pour la détection de BH<sub>3</sub> par exemple.

Enfin l'objectif d'isoler une vraie liaison C•C à un électron reste intéressant. Nous devons pour ce faire rechercher des molécules modèles susceptibles d'être de bon point de départ pour une telle interaction. Quelques idées sont rassemblées schéma 2-55.



**Schéma 2-55 :** Modèles envisageables pour l'isolation d'une liaison C•C à un électron.

Enfin, si les complexes de biphosphinines ont été étudiés de façon exhaustive, la stratégie de synthèse des complexes réduits de diphosphabutadiènes en utilisant le dianion du diphosphétène n'a pas encore été exploitée sur des métaux autres que le fer, le ruthénium et le platine. Il serait sans doute intéressant de compléter sa chimie de coordination en travaillant par exemple avec le rhodium et le nickel. Une étude théorique de ces composés avait par ailleurs été initiée par H. Perron et I. Demachy.<sup>[64]</sup> Elle montrait que ces calculs étaient, de par la grande flexibilité des ligands et leur grand nombre d'atomes, beaucoup plus compliqués à mettre en œuvre. Le développement récent des méthodes mixtes QM/MM offre certainement un cadre propice à ce type d'analyse. Enfin, le complexe de ruthénium **II-35** comportant deux atomes d'étain dans sa sphère de coordination pourrait avoir un intérêt en photochimie. Il fera l'objet de travaux en collaboration avec l'équipe du Prof. Hartl à Amsterdam.

#### D. Références bibliographiques

- [1] L. Cataldo, S. Choua, T. Berclaz, M. Geoffroy, N. Mézailles, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6654-6661.
- [2] A. V. Vasilyev, S. V. Lindeman, J. K. Kochi, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 582-592.
- [3] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 3225-3237.
- [4] B. Braïda, *Thèse de l'Université Paris XI Orsay*, **2002**.
- [5] C. Chatgililoglu, K. D. Asmus, *Sulfur-Centered reactive intermediate in Chemistry and biology*, Plenum Press, New York, London, **1990**.
- [6] J. D. Hoefelmeyer, F. P. Gabbai, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9054-9055.
- [7] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. V. Protchenko, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 189-190.
- [8] L. Eberson, S. S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4484-4489.
- [9] Y. Canac, D. Bourissou, A. Baceiredo, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **1998**, *279*, 2080-2082.
- [10] A. E. D. McQueen, A. J. Blake, T. A. Stephenson, M. Schroder, L. J. Yellowlees, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1988**, 1533-1535.
- [11] J. S. Miller, D. M. Ohare, A. Chakraborty, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7853-7860.
- [12] M. M. Olmstead, G. Speier, L. Szabo, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1994**, 541-543.
- [13] J. Zhang, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, R. E. Del Sesto, D. C. Gordon, B. M. Burkhardt, J. S. Miller, *Chem. Commun.* **1998**, 1385-1386.
- [14] M. T. Johnson, C. F. Campana, B. M. Foxman, W. Desmarais, M. J. Vela, J. S. Miller, *Chem.-Eur. J.* **2000**, *6*, 1805-1810.
- [15] J. J. Novoa, P. Lafuente, R. E. Del Sesto, J. S. Miller, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2001**, *40*, 2540.
- [16] S. Choua, C. Dutan, L. Cataldo, T. Berclaz, M. Geoffroy, N. Mézailles, A. Moores, L. Ricard, P. Le Floch, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4080-4090.
- [17] N. Avarvari, P. LeFloch, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **1997**, *16*, 4089-4098.
- [18] M. E. Freeburg, L. Spialter, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 652-&.
- [19] A. Moores, N. Mézailles, N. Maigrot, L. Ricard, F. Mathey, P. le Floch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2034-2039.
- [20] A. Moores, C. Defieber, N. Mézailles, N. Maigrot, L. Ricard, P. Le Floch, *New. J. Chem.* **2003**, *27*, 994-999.
- [21] S. G. Davies, M. R. Shipton, *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 1* **1991**, 501-507.
- [22] H. Plenio, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *435*, 21-28.
- [23] R. Z. Zhang, A. R. Pinhas, J. E. Mark, *Macromolecules* **1997**, *30*, 2513-2515.
- [24] R. Z. Zhang, A. R. Pinhas, J. E. Mark, *Polym. Prep. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1998**, *39*, 607.
- [25] R. Z. Zhang, A. R. Pinhas, J. E. Mark, C. H. Lake, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1999**, *9*, 63-77.
- [26] R. L. Merker, M. J. Scott, *J. Polymer Sci. A2* **1964**, *2*, 15.

- [27] A. Sekiguchi, T. Yatabe, C. Kabuto, H. Sakurai, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1989**, *28*, 757-758.
- [28] S. S. H. Mao, F. Q. Liu, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1193-1206.
- [29] C. Dutan, S. Choua, T. Berclaz, M. Geoffroy, N. Mézailles, A. Moores, L. Ricard, P. Le Floch, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4487-4494.
- [30] J. R. Bolton, A. Carrington, *Mol. Phys.* **1962**, 161.
- [31] M. J. Stephen, G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.* **1962**, 1435.
- [32] P. Rosa, *Thèse de l'Ecole Polytechnique*, Palaiseau, **2000**.
- [33] P. Rosa, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Organometallics* **1999**, *18*, 3348-3352.
- [34] P. Rosa, N. Mézailles, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2000**, *39*, 1823-1826.
- [35] P. Rosa, N. Mézailles, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, Y. Jean, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2001**, *40*, 1251-1253.
- [36] N. Mézailles, P. Rosa, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Organometallics* **2000**, *19*, 2941-2943.
- [37] P. Lefloch, L. Ricard, F. Mathey, A. Jutand, C. Amatore, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 11-12.
- [38] Y. Jean, *Les orbitales moléculaires dans les complexes*, Edition de l'Ecole Polytechnique, Palaiseau, **2003**.
- [39] H. Perron, A. Moores, I. Demachy, A. Lledos, Y. Jean, P. Le Floch, *New J. Chem.* **2004**, 838-842.
- [40] A. W. Ehlers, M. Bohme, S. Dapprich, A. Gobbi, A. Hollwarth, V. Jonas, K. F. Kohler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 111-114.
- [41] K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: The Carbon Copy*, Wiley, Chichester, **1998**.
- [42] N. Mézailles, F. Mathey, P. Le Floch, *Progress Inorg. Chem.* **2001**, *49*, 455-550.
- [43] J. B. Mann, T. L. Meek, E. T. Knight, J. F. Capitani, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5132-5137.
- [44] R. Appel, V. Winkhaus, F. Knoch, *Chem. Ber.-Recl.* **1987**, *120*, 243-245.
- [45] M. Yoshifuji, K. Toyota, M. Murayama, H. Yoshimura, A. Okamoto, K. Hirotsu, S. Nagase, *Chem. Lett.* **1990**, 2195-2198.
- [46] K. Toyota, K. Tashiro, M. Yoshifuji, *Chem. Lett.* **1991**, 2079-2082.
- [47] M. Yoshifuji, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1998**, 3343-3349.
- [48] N. Yamada, K. Abe, K. Toyota, M. Yoshifuji, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 569-572.
- [49] K. Toyota, K. Masaki, T. Abe, M. Yoshifuji, *Chem. Lett.* **1995**, 221-222.
- [50] S. Ikeda, F. Ohhata, M. Miyoshi, R. Tanaka, T. Minami, F. Ozawa, M. Yoshifuji, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2000**, *39*, 4512-4513.
- [51] A. Ionkin, W. Marshall, *Chem. Commun.* **2003**, 710-711.
- [52] T. Minami, H. Okamoto, S. Ikeda, R. Tanaka, F. Ozawa, M. Yoshifuji, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2001**, *40*, 4501-4503.
- [53] F. Ozawa, S. Yamamoto, S. Kawagishi, M. Hiraoka, S. Ikeda, T. Minami, S. Ito, M. Yoshifuji, *Chem. Lett.* **2001**, 972-973.
- [54] F. Ozawa, H. Okamoto, S. Kawagishi, S. Yamamoto, T. Minami, M. Yoshifuji, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10968-10969.
- [55] L. Ricard, N. Maigrot, C. Charrier, F. Mathey, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1987**, *26*, 548-549.
- [56] P. Le Floch, N. Maigrot, L. Ricard, C. Charrier, F. Mathey, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5070-5072.
- [57] G. Sillett, L. Ricard, C. Patois, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9453-9457.
- [58] C. Tirla, N. Mézailles, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6032-6037.
- [59] A. Moores, N. Mézailles, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Chem. Comm.* **2003**, 1914-1915.
- [60] J. E. Barclay, G. J. Leigh, A. Houlton, J. Silver, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1988**, 2865-2870.
- [61] P. Powell, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *65*, 89-92.
- [62] Y. Jean, *Les orbitales moléculaires dans les complexes*, Edition de l'Ecole Polytechnique, Palaiseau, **2003**.
- [63] Y. Jean, *Les orbitales moléculaires dans les complexes*, Edition de l'Ecole Polytechnique, Palaiseau, **2003**.
- [64] H. Perron, *DEA de l'Université Paris XI Orsay*, Orsay, **2003**.

## Chapitre III : Attaque nucléophile sur la phosphinine : Etude des anions $\lambda^4$ de phosphinine, complexation et réactivité.

入  
る  
月  
の  
蹟  
は  
机  
の  
四  
隅  
か  
な

*La lune couchée  
il ne reste que la table  
et ses quatre coins  
Matsuo Bashō*



## A. Introduction : pourquoi une attaque nucléophile de la phosphinine ?

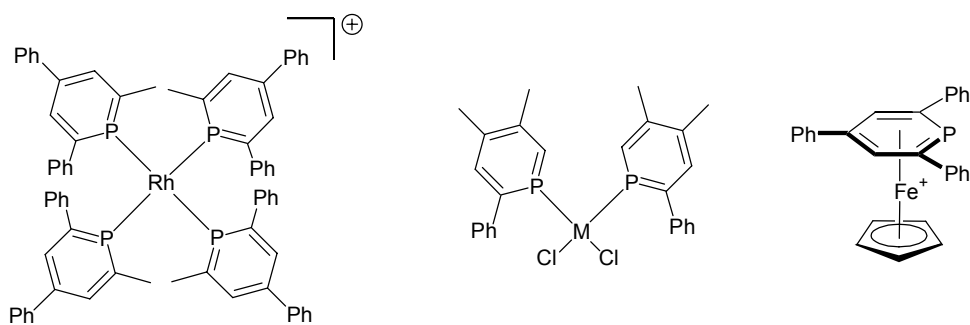
### 1) Chimie de coordination de la phosphinine

Analogue phosphoré de la pyridine, la phosphinine a été pressentie, dès sa première synthèse, comme un bon ligand pour la coordination. De par la présence de la paire libre sur le phosphore d'une part et du système  $\pi$  à six chaînons d'autre part, plusieurs schémas de coordination peuvent être envisagés, des plus simples (coordination simple  $\sigma$  ou  $\pi$ ) aux schémas plus complexes (coordination bimétallique par exemple). <sup>[1, 2]</sup>



**Schéma 3-1 :** Quelques modes de coordination possible pour la phosphinine

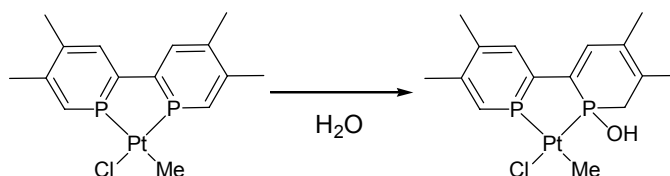
L'étude de la coordination de ce ligand a couvert une grande partie du tableau périodique et la présentation qui suit ne vise pas à être exhaustive. Pour une vision plus complète des choses, on se référera à quelques revues récentes sur le sujet. <sup>[1, 3, 4]</sup> On peut toutefois remarquer qu'en fonction de la richesse électronique du fragment métallique et du schéma de substitution du noyau phosphinine, l'observation d'une coordination basse de type  $\sigma$  ou d'une coordination plus élevée de type  $\pi$  sera favorisée. Elsenbroich *et al.* ont par exemple reporté les synthèses de complexes homoleptiques d'hexaphosphinine<sup>[5, 6]</sup> (M=Cr, Mo, W) ou de penta phosphinine (M=Fe),<sup>[7]</sup> où le ligand est coordonné de façon  $\sigma$ . De même avec les métaux de la droite du tableau, le groupe de Breit a décrit un complexe cationique homoleptique de Rh(I)<sup>[8]</sup> et celui de Matsuda des complexes de Pd(II) et Pt(II).<sup>[9]</sup> Les complexes de coordination  $\eta^6$  sont par ailleurs connus pour les métaux suivants : Ti(0),<sup>[10]</sup> V(0),<sup>[11, 12]</sup> Mn(I)<sup>[13, 14]</sup> ou Fe (I)<sup>[15]</sup> ou 0<sup>[16, 17]</sup>.



**Schéma 3-2 :** Quelques exemples de complexes de phosphinines.

Si la chimie de coordination de la phosphinine apparaît donc comme étant plutôt riche, ses applications en catalyse restent à ce jour limitées. Breit et son groupe, en collaboration avec la société allemande BASF, publiaient en 1997 des résultats encourageants sur l'activité de systèmes (2,4,6) triphénylphosphinine/rhodium(I) en hydroformylation des oléfines.<sup>[8, 18]</sup> Un complexe  $\eta^6$  phosphinine de fer(0) a également été utilisé pour réaliser la synthèse catalytique de pyridines fonctionnelles à partir d'alcyne et de nitrile.<sup>[19]</sup> Si les phosphinines ont été peu utilisées en catalyse malgré un caractère  $\pi$ -accepteur très intéressant, c'est vraisemblablement du fait de leur grande réactivité. En

effet, si les phosphinines libres sont relativement robustes vis-à-vis des milieux alcooliques ou aqueux, la sensibilité de l'atome de phosphore vis-à-vis des attaques nucléophiles est exaltée lorsque la molécule est coordonnée à un métal, comme le montre l'exemple de l'hydrolyse d'un complexe de (2,2')-biphosphinine platine(II) présentée schéma 3-3.<sup>[20]</sup> Cette réactivité peut être aisément rationalisée si l'on considère que la coordination au métal appauvrit le cycle phosphoré, la charge positive au phosphore étant ainsi renforcée. L'attaque a lieu ici sélectivement en *trans* du ligand chlorure.

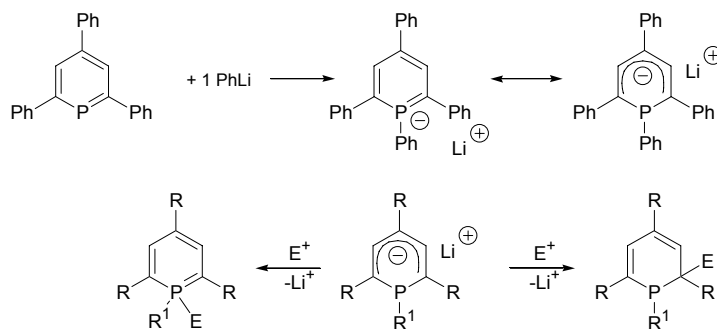


**Schéma 3-3 :** Réactivité d'un complexe de biphosphinine platine(II) vis-à-vis des nucléophiles.<sup>[20]</sup>

En somme, pour espérer pouvoir développer le potentiel des phosphinines comme ligand pour la catalyse, il faudrait pouvoir limiter les contraintes liées à cette réactivité. Dans ce but, nous avons choisi une démarche *a priori* audacieuse : si les phosphinines coordonnées réagissent avec les nucléophiles, pourquoi ne pas exploiter précisément cette réactivité pour synthétiser de nouveaux complexes, en commençant par fonctionnaliser la phosphinine au phosphore. Pour utiliser une image, on pourrait dire : le "chat" étant échaudé autant le jeter tout de suite dans l'eau chaude. L'attaque d'une phosphinine par un nucléophile fort fournit un anion de phosphinine.

## 2) Synthèse des anions de phosphinine

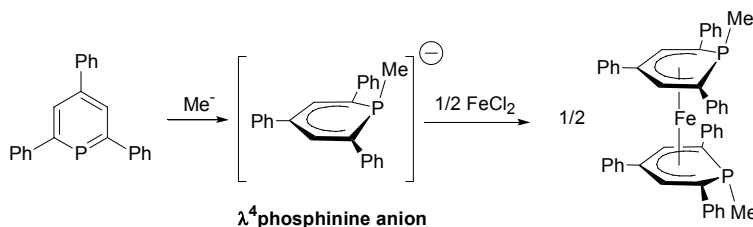
En 1967, seulement un an après la première synthèse de la phosphinine,<sup>[21]</sup> Märkl décrit la réactivité de la phosphinine vis-à-vis des nucléophiles.<sup>[22]</sup> Du fait de l'électropositivité du phosphore, c'est ce dernier qui est la cible des attaques nucléophiles. L'anion résultant est écrit de deux façons différentes, suivant que l'on considère la charge sur l'atome de phosphore ou bien délocalisée sur le cycle carboné. La première description sera privilégiée pendant plusieurs décennies, ce qui vaut d'appeler ces molécules des anions  $\lambda^4$  de phosphinine (c'est-à-dire dans lesquels le phosphore adopte une valence 4). Nous savons aujourd'hui que cette description est fautive et qu'il conviendrait de les décrire comme étant  $\lambda^3$ , toutefois nous garderons dans ce manuscrit la dénomination traditionnelle. Ces produits sont naturellement très sensibles à l'eau et à l'oxydation. Plus tard, le même groupe publiera la synthèse de sel de tétrabutylammonium (plus stable que les sels de lithium décrits jusqu'alors) de cet anion.<sup>[23]</sup> En marge des applications faites de ces composés en chimie organométallique (cf III-A-3), ils ont été beaucoup utilisés comme produit de départ pour la synthèse de composés organophosphorés par attaque d'un électrophile. Cette réaction fournit des (1,1)- $\lambda^5$ -phosphinines<sup>[22, 23, 24, 25, 26]</sup> par attaque au phosphore ou bien des (1,2)-dihydro- $\lambda^3$ -phosphinines<sup>[25, 26, 27, 28]</sup> et des (1,4)-dihydro- $\lambda^3$ -phosphinines par attaque sur le cycle carboné.<sup>[29]</sup>



**Schéma 3-4 :** Première synthèse d'anion  $\lambda^4$  de phosphinine<sup>[22]</sup> et représentation schématique de sa réactivité organique.

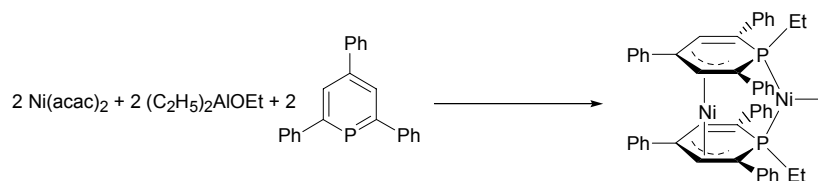
### 3) Chimie de coordination des anions de phosphinine.

Ces anions ont cependant relativement peu fait l'objet d'études en chimie de coordination pour donner des complexes de métaux de transition. Le premier exemple de coordination d'un tel anion à un métal de transition est décrit en 1974 par Märkl *et al.* qui synthétisent des complexes de fer de bis-(1-R-2,4,6-triphenyl-phosphinine).<sup>[23]</sup> Les auteurs ont d'abord cru à une coordination  $\eta^6$  mais Dimroth une dizaine d'années plus tard suggèrera un mode de coordination  $\eta^5$ .<sup>[30]</sup> Baum et Massa confirmeront ensuite cette hypothèse par la structure RX du composé : il s'agit d'un complexe  $\eta^5$  de phosphacyclohexadienyle, dans lequel l'atome de phosphore est ( $\sigma^3, \lambda^3$ ) et n'est pas impliqué dans une liaison avec le métal.<sup>[31]</sup>



**Schéma 3-5 :** Synthèse du premier complexe  $\eta^5$  de phosphinine avec un métal de transition.

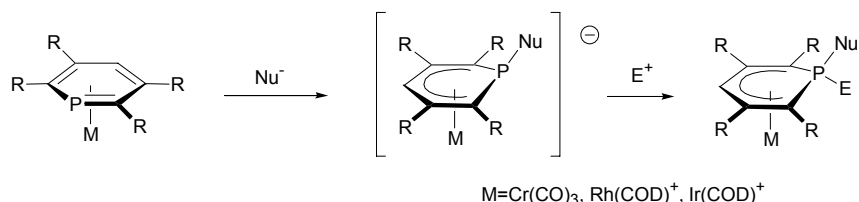
Les attaques nucléophiles au phosphore peuvent parfois conduire à des résultats plus baroques encore, tel ce complexe dimétallique obtenu en 1981 par Lehmkuhl *et al.* où l'anion de phosphinine agit comme un ligand  $\eta^3$  par son squelette carboné et comme un ligand type phosphine par l'atome de phosphore.<sup>[32]</sup>



**Schéma 3-6 :** Complexe de nickel d'anion de phosphinine : coordination  $\eta^3$  du squelette carboné et  $\eta^1$  au phosphore.

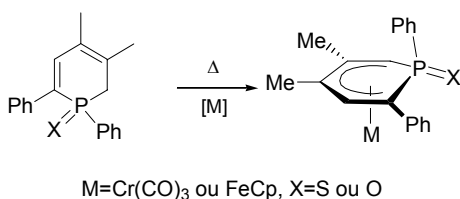


Le mode de coordination  $\eta^5$  rappelle celui obtenu lors de l'attaque nucléophile suivie d'un piégeage électrophile de complexes  $\eta^6$  de phosphinine.<sup>[33, 34]</sup> Par exemple l'hydrolyse d'un complexe cationique  $\eta^6$  de phosphinine de rhodium ou d'iridium conduit au composé P(H)OH.<sup>[33]</sup> Ici, l'atome de phosphore n'interagit pas avec le métal car il n'a plus d'électrons disponibles pour une telle liaison. Plusieurs structures de ce type de composés ont été obtenues par coordination d'une  $\lambda^5$ -phosphinine et la même coordination  $\eta^5$  du carbocycle a été observée.<sup>[35-39]</sup> Dans ces structures, le phosphore accommode la géométrie qu'il adopte dans un cation phosphonium (schéma 3-7).



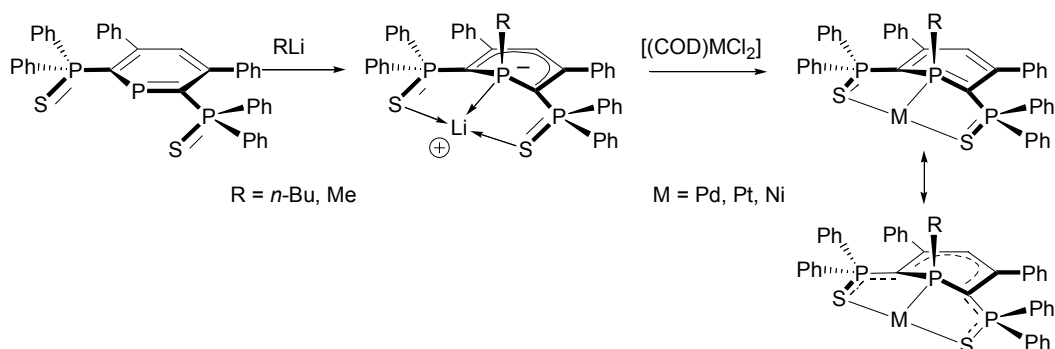
**Schéma 3-7 :** Synthèse d'un complexe de phosphinine de coordination  $\eta^5$  à partir d'un complexe  $\eta^6$ .

Par ailleurs, ont été reportées les synthèses d'oxyde et de sulfure de complexes  $\eta^5$  possédant la même géométrie. Une très jolie structure de l'oxyde du complexe de fer a ainsi été publiée, l'atome d'oxygène étant liée au phosphore de façon équatoriale.<sup>[40]</sup>



**Schéma 3-8 :** Synthèse de d'oxyde et de sulfure de complexes  $\eta^5$ .

Mais certains anions de phosphinine peuvent également conduire à une coordination de type  $\eta^1$  à travers la paire libre du phosphore. Un tel mode de coordination est favorisé par la présence de groupements ancillaires en  $\alpha$  du phosphore. Dans ce cadre, une phosphinine fonctionnalisée par deux substituants sulfure de phosphine est l'objet d'une étude approfondie au laboratoire depuis quelques années.<sup>[41]</sup> L'attaque de cet hétérocycle par un nucléophile fournit un anion dont le contre cation, le lithium ici, est coordonné lui-même de façon  $\eta^1$ . De nombreux fragments métalliques ( $Rh^I$ ,<sup>[42]</sup>  $Au^I$ ,<sup>[43]</sup>  $Cu^I$ ,<sup>[43]</sup>  $Mn$ ,  $Re...$ ) peuvent être opposés à ce ligand, nous présentons ici une synthèse de complexes de métaux du groupe 10 (schéma 3-10).<sup>[44, 45, 46]</sup>



**Schéma 3-9 :** Synthèse d'un complexe d'anion de phosphinine adoptant la coordination  $\eta^1$ . [44-46]

Dans les complexes obtenus, le phosphore peut être décrit comme un ( $\sigma^4$ ,  $\lambda^5$ ), les liaisons P-C intracycliques étant assez courtes (1,76 Å). On peut voir alors ce ligand comme un tridentate LXL, les deux atomes de soufre étant liés sur les cotés par leur paire libre.<sup>[45]</sup> Toutefois, il convient de préciser qu'une part de la charge présente sur le cycle est délocalisée sur les bras ancillaires, comme l'atteste des longueurs assez courtes de liaisons P-C extracycliques et des liaisons P=S plus longues que dans le ligand libre : la description du complexe n'est parfaite que si on conçoit celui-ci comme intermédiaire entre deux formes, la forme LXL et celle où le phosphore central est un pur phosphore de phosphine et les deux ligands soufrés des ligands hémianioniques. En fonction des métaux, la part de l'une ou de l'autre de ces descriptions varie. Pour tous ces complexes, le mode de coordination  $\eta^1$  s'explique bien par l'effet chélate des paires libres des sulfures latéraux et également par un effet électronique : les paires libres des groupements sulfure de phosphine déstabilisent la paire libre du système par recouvrement orbitalaire, ce qui la rend plus réactive vis-à-vis du fragment métallique.<sup>[4]</sup>

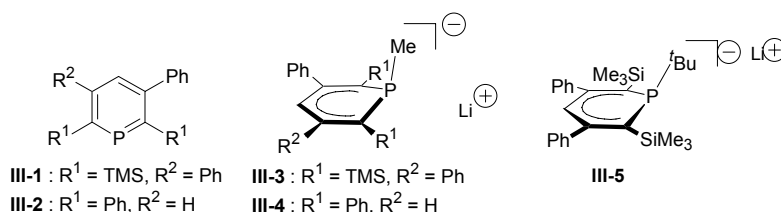
Dans le but d'utiliser les anions de phosphinine comme des ligands en chimie de coordination, nous présentons dans ce manuscrit une étude complète de la structure de ces produits et de leurs propriétés électroniques. Nous avons envisagé de les opposer à plusieurs précurseurs métalliques et décrit les propriétés des complexes obtenus, en catalyse notamment. Enfin nous avons tiré parti de ces précurseurs pour accéder à un nouveau composé, le phosphininium. Ce composé a permis une étude des propriétés d'aromaticité des hétérocycles phosphorés, qui a été complétée par la synthèse et l'étude théorique des sulfures de phosphinine.

## B. Synthèse et étude des anions $\lambda^4$ de phosphinine<sup>[47]</sup>

Bien que la synthèse des anions de phosphinine ait été décrite, ces composés ont été peu étudiés pour leurs propriétés intrinsèques, vraisemblablement du fait de leur grande réactivité. En particulier, aucune structure RX n'était connue de ces composés ; ils n'avaient d'ailleurs jamais été caractérisés en RMN  $^{13}\text{C}$ . Par ailleurs du fait de la versatilité de la synthèse des phosphinines (I-A-4), il est aisé d'introduire sur le cycle aromatique des substituants variés et d'étudier leurs effets électroniques.

### 1) Synthèse et caractérisation RMN des anions de phosphinine.

Pour cette étude, nous avons sélectionné deux phosphinines au schéma de substitution différent : la (3,5)-diphenyl-(2,6)-bistrimethylsilylphosphinine **III-1**<sup>[48, 49]</sup> et la (2,3,6)-triphenylphosphinine **III-2**.<sup>[50]</sup> Dans un premier temps, ces précurseurs ont été mis en présence à froid d'un nucléophile puissant : le méthyllithium (schéma 3-10).

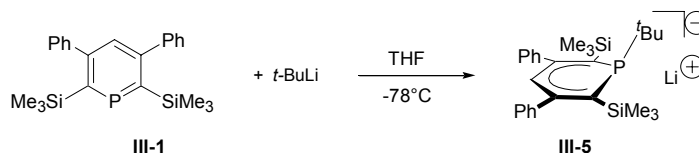


**Schéma 3-10 : Synthèse des anions de phosphinine **III-3** et **III-4**.**

A l'ajout du nucléophile, les solutions incolores de phosphinine prennent des couleurs intenses, rouge foncé pour l'anion **III-3** et bleu profond pour **III-4**. Les composés sont remontés à température ambiante. Leur grande réactivité vis à vis de l'eau et de l'oxygène a imposé de préparer les échantillons pour la RMN sous atmosphère d'argon. Dans de telles conditions, ces composés sont stables indéfiniment. En RMN  $^{31}\text{P}$ , les signaux des anions **III-3** et **III-4** sont des singulets à -64 ppm et -61 ppm respectivement, ce qui indique clairement une perte de l'aromaticité dans ces molécules. Ces deux signaux apparaissent comme très blindés par rapport aux signaux des phosphinines correspondantes **III-1** et **III-2** ( $\Delta\delta = -333$  ppm pour **III-3** et -258 ppm pour **III-4**). Ces déplacements chimiques sont très proches de celui de  $\text{PMe}_3$  ( $\delta = -60$  ppm), ce qui accrédite la thèse d'un atome de phosphore hybridé  $\text{sp}^3$ . Ashe *et coll.* ont reporté un fort blindage (d'environ 3 ppm) des protons  $H_{ortho}$  et  $H_{para}$  en RMN  $^1\text{H}$  dans l'anion de phosphinine parente obtenu avec le méthyllithium.<sup>[27]</sup> Dans notre cas, un shift comparable est mesuré pour le proton  $H_{para}$  de **III-3** (2,2 ppm) et pour celui de **III-4** (2,36 ppm). En revanche, le proton  $H_{meta}$  n'est déplacé que de 1,16 ppm. En RMN  $^{13}\text{C}$ , ce sont les atomes en position *ortho* qui sont les plus blindés (shift de 89 ppm de **III-1** à **III-3** et de 81 ppm de **III-2** à **III-4**). En parallèle, la constante de couplage  $^1J_{CP}$  passe de 89 Hz à 36 Hz pour **III-3** et de 53 Hz à 4,3 Hz pour **III-4**. Enfin  $C_{para}$  subit le même blindage que les  $C_{ortho}$ , mais avec une moindre intensité et les  $C_{meta}$  sont très peu affectés. Cette analyse montre que la charge négative est

localisée sur les positions *ortho* et *para* plutôt que sur la position *meta*, comme nous le verrons plus loin lors de l'étude théorique.

Dans la mesure où ces anions sont destinés à être plus tard évalués pour leurs propriétés de coordination, il semblait intéressant de compléter cette étude par la synthèse d'un anion présentant un substituant plus encombré sur le phosphore. Nous avons donc entrepris d'attaquer la phosphinine **III-1** par le *tert*-butyllithium (schéma 3-10).

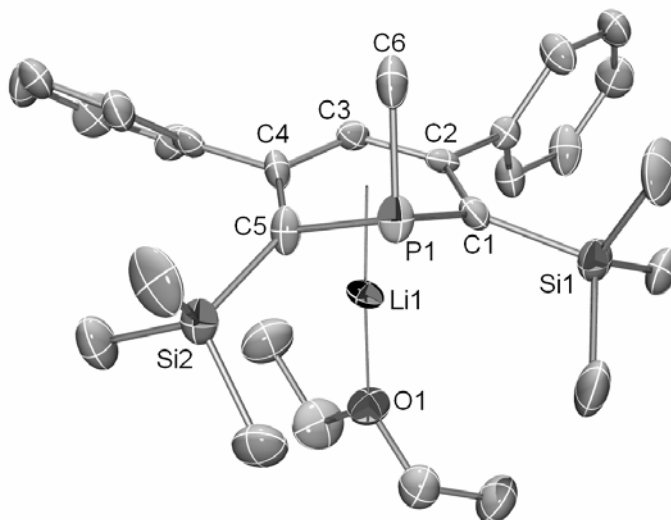


**Schéma 3-11 : Synthèse de l'anion **III-5**.**

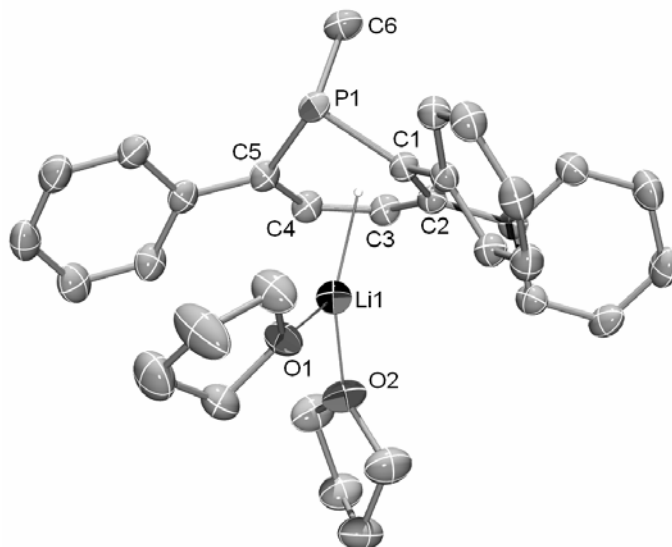
L'anion **III-5** formé, d'un rose fushia très intense dans le THF est, comme les anions **III-3** et **III-4**, très sensible à l'eau et à l'oxygène. En RMN  $^{31}\text{P}$  RMN, le signal du complexe est un singulet à -25.9 ppm ce qui, par rapport à l'anion **III-3**, est déblindé de 35 ppm. Cette tendance reproduit celle observée pour *t*-BuPMe<sub>2</sub> par rapport à PMe<sub>3</sub> ( $\delta = -28.7$  ppm,  $\Delta\delta = +33.3$ ).<sup>[51, 52]</sup> Par ailleurs les spectres  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  sont très proches de ceux de **III-3**.

## 2) Etude des structures RX des anions

Les structures RX ont été établies à partir de cristaux de ces anions obtenus par recristallisation en tubes scellés. L'anion **III-3** co-cristallise avec une molécule d'éther tandis que **III-4** co-cristallise avec deux molécules de THF (figures 3-1 et 3-2). Il est à noter que la première structure est de qualité moyenne ( $R1 = 0,0816$ ), mais suffisante pour permettre une analyse.

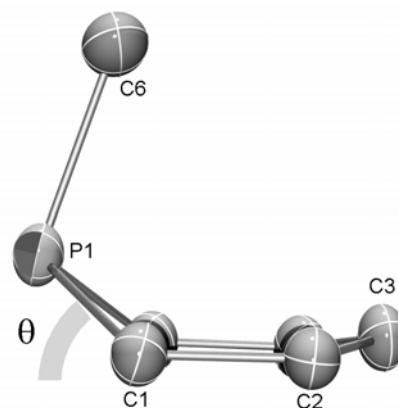


**Figure 3-1 : Vue Ortep de l'anion **[III-3]**[Li(Et<sub>2</sub>O)]. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés : P1-C1, 1,84(1); C1-C2, 1,41(1); C2-C3, 1,41(1); C3-C4, 1,42(1); C4-C5, 1,42(1); C5-P1, 1,82(1); P1-C6, 1,84(1); P1-Li1, 2,89(2); C1-Li1, 2,32(2); C2-Li1, 2,21(2); C3-Li1, 2,25(2); C4-Li1, 2,26(2); C5-Li1, 2,28(2); C1-P1-C5, 99,5(4); P1-C1-C2, 116,0(7); P1-C5-C4, 116,3(7); C1-C2-C3, 123,9(8); C3-C4-C5, 121,6(8); C2-C3-C4, 125,3(8); C1-P1-C6, 99,7(4).**



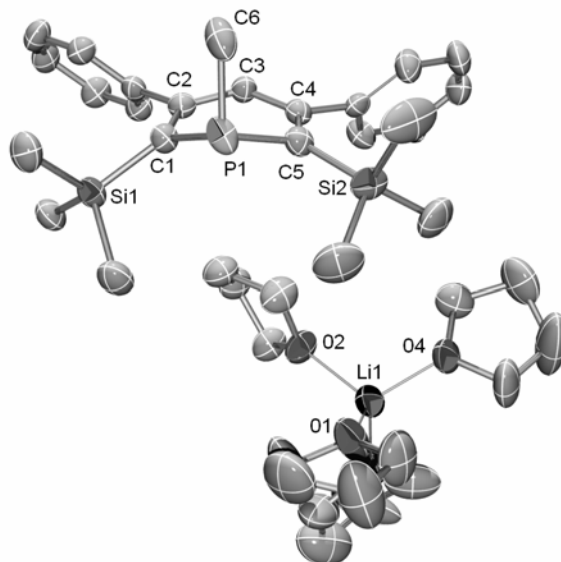
**Figure 3-2 :** Vue Ortepe du complexe **[III-4]** $[\text{Li}(\text{THF})_2]$ . Distances (Å) et angles (°) sélectionnés : P1-C1, 1,818(2); C1-C2, 1,408(2); C2-C3, 1,417(2); C3-C4, 1,405(2); C4-C5, 1,396(2); C5-P1, 1,815(2); P1-C6, 1,846(2); P1-Li1, 3,140(3); C1-Li1, 2,500(3); C2-Li1, 2,432(3); C3-Li1, 2,463(3); C4-Li1, 2,336(3); C5-Li1, 2,424(3), C1-P1-C5, 96,79(7); P1-C1-C2, 117,9(1); P1-C5-C4, 117,1(1); C1-C2-C3, 122,1(1); C3-C4-C5, 124,1(1); C2-C3-C4, 122,4(1); C1-P1-C6, 101,47(8).

Dans les deux structures, l'atome de lithium est coordonné de façon  $\eta^5$  : les liaisons Li-C sont de longueurs comparables (entre 2,21(2) Å et 2,27(2) Å pour **[III-3]** $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})]$  et entre 2,336(3) Å et 2,500(3) Å pour **[III-4]** $[\text{Li}(\text{THF})_2]$ ). Les distances Li-P en revanche sont fort longues (2,89(4) Å et 3,140(3) Å respectivement), ce qui confirme l'absence d'interaction entre ces deux atomes.<sup>[53]</sup> Le phosphore est situé au-dessus du plan moyen de la molécule. L'angle  $\theta$  est défini comme l'angle dièdre entre le plan des quatre atomes de carbone centraux et le plan (C1P1C5). Il prend les valeurs 36,4° et 37,2° pour **III-3** et **III-4** respectivement. Ce mouvement de sortie du plan permet d'expliquer la forte diminution des constantes de couplages  $^1J_{\text{CP}}$  entre C1 et P1 évoquée plus haut. Par ailleurs, la grande pyramidalité de l'atome de phosphore ( $\Sigma \text{angles} = 300,0^\circ$  pour **[III-4]** $[\text{Li}(\text{THF})_2]$ ) confirme son caractère "phosphore de phosphine". L'atome de carbone C3 pointe également hors du plan des quatre atomes centraux (angle dièdre de 12,1° pour **[III-4]** $[\text{Li}(\text{THF})_2]$ ). La conformation globale du cycle à six chaînons est de type bateau.



Dans le but d'étudier la géométrie de l'anion de phosphinine en l'absence d'interaction avec le cation lithium, nous avons entrepris de faire croître des cristaux en présence d'un cryptant du lithium.

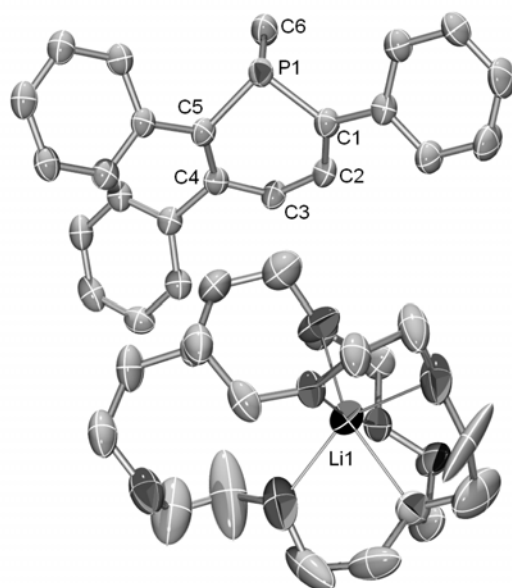
Dans le cas de l'anion **III-3**, toutes les tentatives utilisant un cryptant comme le [2.2.1] ou le [2.2.2] ont échoué. Toutefois la cristallisation du sel en présence de THF a permis d'obtenir une structure où la sphère de coordination du cation lithium est saturée par quatre molécules de ce solvant (figure 3-3). De fait, le métal n'interagit pas avec l'hétérocycle.



**Figure 3-3 :** Vue Ortep du complexe **[III-3][Li(THF)<sub>4</sub>]**. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés : P1-C1, 1,803(3); C1-C2, 1,398(4); C2-C3, 1,398(4); C3-C4, 1,420(4); C4-C5, 1,392(4); C5-P1, 1,816(3); P1-C6, 1,856(4); C1-Si1, 1,845(3), C1-P1-C5, 101,7(2); P1-C1-C2, 117,1(2); P1-C5-C4, 116,3(2); C1-C2-C3, 123,3(3); C3-C4-C5, 124,9(3); C2-C3-C4, 123,9(3); C1-P1-C6, 100,1(2); P1-C1-Si1, 116,0(2).

Dans cette structure, toutes les distances C-C sont équivalentes à  $3\sigma$  près (de 1,392(4) Å à 1,420(4) Å) ce qui montre clairement une délocalisation de la charge négative sur ces cinq atomes. Par ailleurs, un allongement de la liaison PC (1,803(3) Å et 1,816(3) Å) par rapport à ce que l'on observe dans la phosphinine **III-1** (1,744(1) Å) (cf Annexe B-1) atteste de la nature  $C(\sigma^2\lambda^3)-P(\sigma^3\lambda^3)$  de ces liaisons.<sup>[51, 52]</sup> On peut également vérifier que la P-C6 (carbone du méthyle) est bien de type  $C(\sigma^3\lambda^3)-P(\sigma^3\lambda^3)$  (1,856(4) Å). Enfin, comme dans le complexe au lithium non crypté, le phosphore est pyramidal ( $\Sigma$ angles = 302,1°) et déplacé hors du plan moyen de la molécule (de 30,7 °), bien que légèrement moins qu'en présence du métal, ce qui montre un léger effet répulsif de ce dernier vis-à-vis du phosphore, sans doute du fait de la gêne stérique occasionnée par la présence des deux substituants TMS.

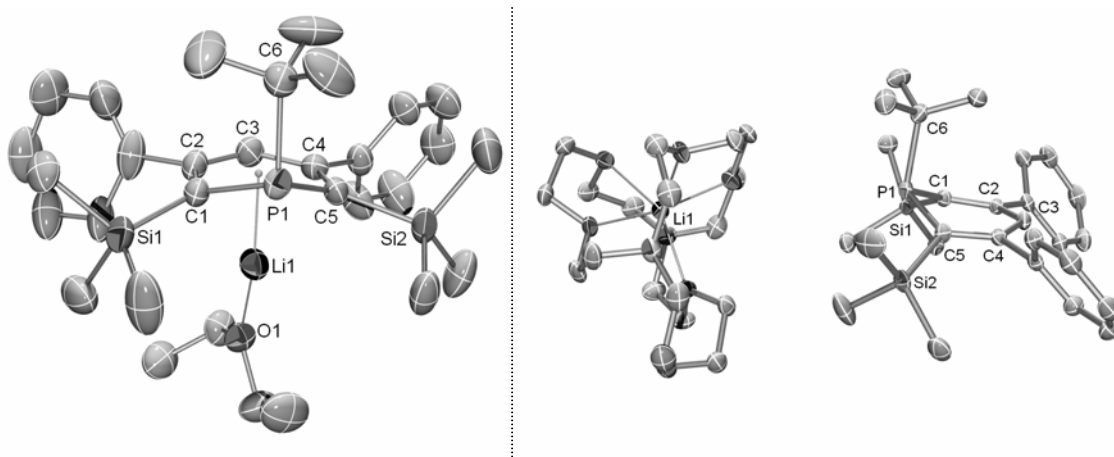
De la même façon, nous avons obtenu la structure de l'anion **III-4** avec son contre cation crypté par du [2.2.2], bien que, par sa taille, ce cryptant soit *a priori* mieux adapté à l'encapsulation du sodium (figure 3-4).



**Figure 3-4 :** Vue Ortep du complexe **[III-4][Li[2.2.2]]**. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés : P1-C1, 1,801(4); P1-C5, 1,815(4); C1-C2, 1,396(6); C4-C5, 1,395(6); C2-C3, 1,387(6); C3-C4, 1,410(6); P1-C6, 1,859(4), C1-P1-C5, 99,2(2); P1-C1-C2, 117,8(3); P1-C5-C4, 120,1(3); C1-C2-C3, 125,5(4); C3-C4-C5, 122,3(4); C2-C3-C4, 123,1(4); C1-P1-C6, 101,2(2).

Dans ce cas, la comparaison avec l'espèce non cryptée est permise, car la structure de cette dernière a été obtenue avec une qualité satisfaisante. On peut ainsi attester du peu d'effet de la cryptation sur la géométrie globale de la molécule et donc sur la répartition de charge dans la molécule. La pyramidalisation du phosphore ( $302,1^\circ$  pour **[III-4][Li[2.2.2]]** vs  $300,0^\circ$  pour **[III-4][Li(thf)<sub>2</sub>]**) est pratiquement inchangée, de même que les liaisons C-C (de 1,395(2) Å à 1,419(2) Å dans **[III-4][Li(thf)<sub>2</sub>]** vs de 1,387(4) Å à 1,410(6) Å in **[III-4][Li[2.2.2]]**) et P-C ne semblent pas affectées.

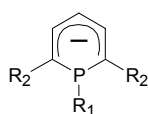
L'anion **III-5** substitué par un groupement *t*-Bu a également été cristallisé en version crypté et en version non crypté (figure 3-5). On retrouve comme précédemment que la cryptation a peu d'effet sur la molécule. Les distances au sein du cycle sont par ailleurs comparables à celles de **[III-3][Li(THF)<sub>4</sub>]**. Les liaisons P-C sont cependant légèrement plus longues (1,816(1) Å et 1,821(1) Å dans le cas du complexe crypté). On notera toutefois l'encombrement stérique important autour de l'hétéoélément.



**Figure 3-5 :** A gauche, vue Ortep du complexe **[III-5][Li[Et<sub>2</sub>O]]**, Distances (Å) et angles (°) sélectionnés : P1-C1, 1,824(4); P1-C5, 1,834(4); C1-C2, 1,401(5); C4-C5, 1,397(5); C2-C3, 1,409(5); C3-C4, 1,413(5); P1-C6, 1,914(4); C1-Si1, 1,873(4), C1-P1-C5, 100,0(2); P1-C1-C2, 118,5(3); P1-C5-C4, 119,1(3); C1-C2-C3, 123,9(3); C3-C4-C5, 123,7(3); C2-C3-C4, 124,5(3); C1-P1-C6, 104,0(2); P1-C1-Si1, 116,8(2). A droite, vue Ortep du complexe **[III-5][Li[2.2.2]]**, Distances (Å) et angles (°) sélectionnés : P1-C1, 1,821(1); P1-C5, 1,816(1); C1-C2, 1,403(2); C4-C5, 1,401(2); C2-C3, 1,408(2); C3-C4, 1,410(2); P1-C6, 1,912(1); C1-Si1, 1,852(1), C1-P1-C5, 101,16(6); P1-C1-C2, 118,2(1); P1-C5-C4, 118,0(1); C1-C2-C3, 124,5(1); C3-C4-C5, 124,7(1); C2-C3-C4, 123,5(1); C1-P1-C6, 104,50(6); P1-C1-Si1, 114,92(7).

### 3) Etude théorique

Pour mieux comprendre les propriétés de nos composés, nous avons entrepris une étude DFT au niveau B3LYP/6-311+G\*. Quatre structures ont été optimisées: l'anion parent  $[C_5H_5PH]^-$  **III-I**, l'anion P-méthylé  $[C_5H_5PMe]^-$  **III-II** et deux anions (2,6)-disilylsubstitués l'un fonctionalisé au phosphore par un groupement méthyle **III-III**, l'autre par un groupement *tert*-butyle **III-IV** (schéma 3-11).



- III-I** :  $R^1 = H$ ;  $R^2 = H$   
**III-II** :  $R^1 = Me$ ;  $R^2 = H$   
**III-III** :  $R^1 = Me$ ;  $R^2 = SiH_3$   
**III-IV** :  $R^1 = t-Bu$ ;  $R^2 = SiH_3$

**Schéma 3-12 :** Molécules modèles pour l'étude théorique.

On obtient une bonne corrélation entre structures expérimentales et modèles théoriques. Les distances les plus dignes d'intérêt sont rassemblées dans le tableau 3-1.



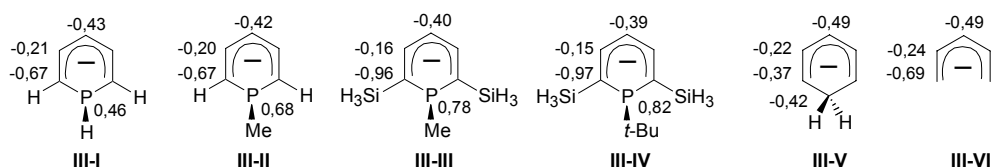
	<b>III-I</b>	<b>III-II</b>	<b>III-III</b>	<b>III-IV</b>
P1-C1	1,815 ( $P=1,01$ )	1,816 ( $P=0,96$ )	1,834 ( $P=0,95$ )	1,834 ( $P=0,96$ )
C1-C2	1,378 ( $P=1,61$ )	1,380 ( $P=1,60$ )	1,390 ( $P=1,54$ )	1,392 ( $P=1,53$ )
C2-C3	1,416 ( $P=1,35$ )	1,413 ( $P=1,35$ )	1,409 ( $P=1,36$ )	1,406 ( $P=1,36$ )
P1-C1-C2	120,76	122,44	119,13	120,41
C1-C2-C3	125,14	125,44	126,02	126,31
C2-C3-C4	120,03	120,34	121,49	121,29
C5-P1-C1	95,15	98,04	100,01	99,94

**Tableau 3-1 :** Distances et angles sélectionnés pour les structures modèles **III-I** à **III-IV**. Les indices de Wiberg calculés sur les distances sont indiqués entre parenthèses.

Les composés **III-I** et **III-II** ne reproduisent pas parfaitement les tendances expérimentales, probablement du fait de l'absence de substituants sur le cycle. Les distances C1-C2 (1,378 Å dans **III-I** et 1,380 Å dans **III-II**) sont systématiquement plus courtes que C2-C3 (1,416 Å dans **III-I** et 1,413 Å dans **III-II**). L'introduction de groupements SiH<sub>3</sub> permet de meilleurs résultats. Par exemple les distances P-C dans **III-III** et **III-IV** sont légèrement plus longues que celles mesurées dans **III-3** et **III-5**, différences toujours plus petites de 1,8 % par rapport à la valeur expérimentale ; on fait le même constat pour les distances CC au sein du cycle. La sortie du plan de l'atome de phosphore est reproduite mais pas de façon parfaite (23,7° et 18,6° dans **III-III** et **III-IV** resp. vs 30,7° et 27,2° dans [**III-3**][Li(THF)<sub>4</sub>] et [**III-5**][Li[2.2.2]] resp.). La pyramidalisation de l'atome de phosphore est bien reproduite (301° dans **III-III** vs 302° dans [**III-3**][Li(THF)<sub>4</sub>]; 308° dans **III-IV** vs 310 ° dans [**III-5**][Li[2.2.2]]).

L'accord étant satisfaisant entre les géométries expérimentales et calculées, nous avons réalisé une analyse de population NBO (Natural Bond Orbital).<sup>[54]</sup> Tout d'abord, l'examen des indices de Wiberg (tableau 3-1) confirme l'absence de délocalisation électronique sur l'atome de phosphore qui est lié simplement aux carbones C1 et C5 (entre 0,95 et 1,01). Par ailleurs une analyse de l'hybridation du phosphore révèle que ce dernier peut être décrit comme un phosphore de phosphine. Dans **III-III** (3s: 47,98 %; 3p: 52,02 %) et **III-IV** (3s: 47,90 %; 3p: 52,10 %) la contribution des orbitales 3s et 3p dans la paire libre du phosphore est équivalente à celle des phosphines Me-P(CH=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (3s: 52,60 %; 3p: 47,40 %) et *t*-Bu-P(CH=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (3s: 52,31 %; 3p: 47,69 %) (calculs avec le même niveau de théorie). La répartition de charge dans la molécule donne deux informations (schéma 3-12). La charge au phosphore dans **III-III** (0,79 vs 0,75 dans Me-P(CH=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) et dans **III-IV** (0,82 vs 0,79 dans *t*-Bu-P(CH=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) est positive et confirme l'absence de délocalisation de charge sur cet atome. Par ailleurs sur le squelette carboné, la charge négative est principalement localisée sur les carbones C1 et C5, puis dans une moindre mesure sur l'atome C3. Cet effet est exalté par la présence des groupements SiH<sub>3</sub> dans les molécules modèles **III-III** et **III-IV**.

Une analyse **NBO (Natural Bond Orbital)**<sup>[54]</sup> peut être effectuée sur une molécule optimisée. Elle revient à projeter les orbitales moléculaires sur la base des orbitales atomiques canoniques de la molécule. A cet égard on peut la voir comme un simple changement de base. On détermine ainsi la structure la plus proche possible de la description de Lewis. Les orbitales NBO décrivent les liaisons et les doublets libres. L'hybridation des atomes, leur participation dans chaque liaison et leur charge sont ainsi évaluées. Pour chaque liaison est calculé un indice de liaison appelé "indice de Wiberg" (prend la valeur 1 pour une liaison simple, 2 pour une double...)



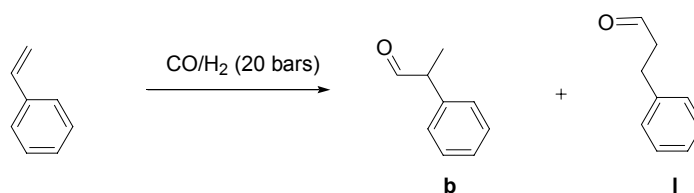
**Schéma 3-13** : Charges NBO sur les molécules calculées

Pour mieux appréhender le caractère anion pentadiényle de ces composés, les calculs ont été étendus aux anions cyclohexadiényle  $C_6H_7^-$  **III-V** et pentadiényle  $C_5H_7^-$  **III-VI**. La comparaison des charges NBO (schéma 3-13) permet de montrer que les anions **III-I** et **III-II** sont très proches de l'anion pentadiényle **III-VI**, alors que **III-V** les décrit mal, ce qui s'explique bien par la différence d'électronégativité entre les atomes de carbone et de phosphore. En somme, on peut voir les anions de  $\lambda^4$  de phosphinine comme la juxtaposition d'une phosphine et d'un anion pentadiényle. Ces ligands bifonctionnels vont donc être utilisés comme points de départ dans la synthèse de nouveaux complexes.

### C. Synthèse de complexes $\eta^5$ d'anions de phosphinine : application en hydroformylation des alcènes. <sup>[55]</sup>

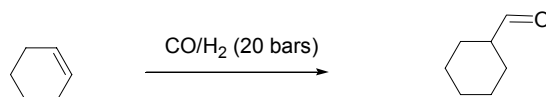
#### 1) Introduction bibliographique : le ligand phosphinine en catalyse d'hydroformylation <sup>[8, 18]</sup>

Comme nous l'avons déjà évoqué, la principale application des ligands phosphinine en catalyse a été publiée par le groupe de Breit à partir de la fin des années 90. L'hydroformylation des alcènes est aujourd'hui le procédé industriel le plus important utilisant un catalyseur homogène (en 2001, 7 millions de tonnes de produits oxo étaient synthétisés).<sup>[56, 57]</sup> Elle permet, en effet, de valoriser les sous-produits insaturés de l'industrie pétrolière, c'est d'ailleurs pour cette raison que cette réaction appliquée aux alcènes internes est encore aujourd'hui l'objet d'une recherche active. Les premiers catalyseurs proposés, et toujours utilisés à ce jour, étaient à base de dicobaltoctacarbonyle, mais les hautes pressions et températures qu'ils exigent (120 à 170°C, 200 à 300 bars) font préférer aujourd'hui des systèmes à base de rhodium ( $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$  dans  $\text{PPh}_3$  fondu, 100°C, 50 atm).<sup>[58]</sup> Cette réaction est favorisée par l'utilisation de ligands  $\pi$ -accepteurs et l'une des grandes avancées dans ce domaine a été le remplacement de la traditionnelle triphénylphosphine par des triarylphosphites.<sup>[59, 60]</sup> Mais les phosphites souffrent d'une décomposition rapide dans les conditions réactionnelles. En 1997, Breit *et al.* proposent un nouveau ligand  $\pi$ -accepteur, la phosphinine, et publient leurs premiers tests sur des complexes de rhodium(I). La réaction du styrène avec le mélange  $\text{CO}/\text{H}_2$  (équation 3-1) a montré la supériorité de ce ligand sur ceux qui étaient connus. Avec un taux de catalyseur par rapport au substrat de 0,357 mol% et un rapport ligand/précurseur métallique ( $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]$ ) de 5, la (2,4,6)-triphénylphosphinine permet de presque doubler le TOF obtenu avec un phosphite encombré et de presque quadrupler celui de la triphénylphosphine ( $T=25^\circ\text{C}$ ,  $\text{TOF}=20,7 \text{ h}^{-1}$ ). Par ailleurs la régiosélectivité en faveur du produit branché est bonne (20:1). Ce produit est, des deux, le plus valorisé puisqu'il donne accès à l'acide 2-arylpropionique aux propriétés anti-inflammatoires.<sup>[61, 62]</sup>



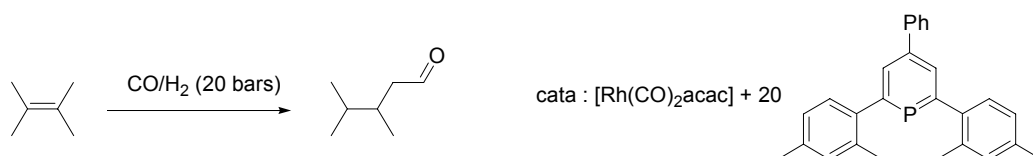
**Équation 3-1 : Hydroformylation du styrène**

Les facultés de ce système ont ensuite été testées sur une réaction plus difficile, l'hydroformylation d'un alcène disubstitué, le cyclohexène. A  $90^\circ\text{C}$  et avec un rapport  $\text{Rh}$ :cyclohexène de 1:750, un TOF de  $214 \text{ h}^{-1}$  est reporté.



**Équation 3-2 : Hydroformylation du cyclohexène**

L'hydroformylation des alcènes tétrasubstitués, comme le (2,4)-diméthylbut-2-ène, est bien plus difficile. Elle est possible, à très hautes pressions et températures, avec un catalyseur non modifié de cobalt, procédé breveté par la société DuPont de Nemours.<sup>[63]</sup> Cette réaction procède par une isomérisation préalable de l'alcène interne en (2,4)-diméthylbut-1-ène, suivie de l'hydroformylation proprement dite ; Breit *et al.* obtiennent un TOF très bon de  $118 \text{ h}^{-1}$  avec des conditions relativement douces de  $100^\circ\text{C}$  et 60 bars de pression de  $\text{CO}/\text{H}_2$ .<sup>[18]</sup> Le ligand utilisé est une triarylphosphinine encombrée présentée dans l'équation 3-3.



**Équation 3-3 : Isomérisation/hydroformylation du (2,4)-diméthylbut-2-ène.**

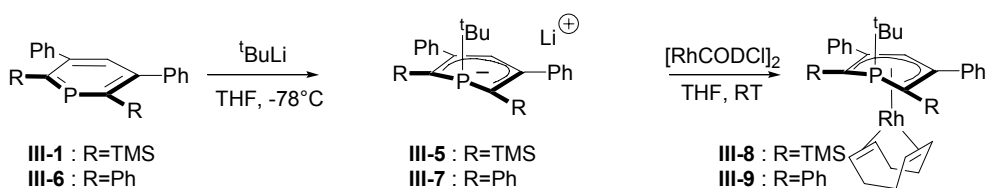
Il est à noter que des résultats intéressants sur cette réaction ont été obtenus très récemment au laboratoire.<sup>[64]</sup> Un complexe supporté de rhodium sur zircone permet d'améliorer considérablement les propriétés catalytiques du complexe pour cette réaction, vraisemblablement du fait que l'isomérisation est réalisée par le support lui-même, c'est-à-dire la zircone. L'isomérisation étant l'étape limitante du procédé, cette stratégie mérite sans doute de faire l'objet d'une étude approfondie.

Pour rationaliser les résultats obtenus dans ses études, le groupe de Breit a tenté d'isoler et d'étudier l'espèce catalytique. Il a par exemple constaté que sur la réaction d'hydroformylation du cyclohexène le complexe préformé de tétra ((2,4)-diphényl-6-méthylphosphinine) rhodium(I) était légèrement plus actif que le système  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]/(2,4)\text{-diphényl-6-méthylphosphinine}$ , où le complexe est formé *in situ*. Cette étude montre pour Breit que la coordination  $\eta^1$  "peut être considérée comme étant à l'origine de la haute activité catalytique du système".<sup>[8]</sup> Plus tard, des études sur des complexes disubstitués de rhodium, certainement plus proches de l'espèce active, ont été effectuées, mais malgré l'emploi de techniques RMN sous pression, aucun intermédiaire réactionnel n'a pu être mis en évidence.<sup>[18]</sup> L'absence d'une telle caractérisation laisse la porte ouverte à de nombreuses interprétations quant à la nature de l'espèce active. Dans le but de contribuer à ce domaine de la chimie, nous proposons ici une étude de l'activité de nouveaux complexes de rhodium d'anions de phosphinine pour l'hydroformylation des alcènes.

## 2) Synthèse de complexes $\eta^5$ de rhodium(I)

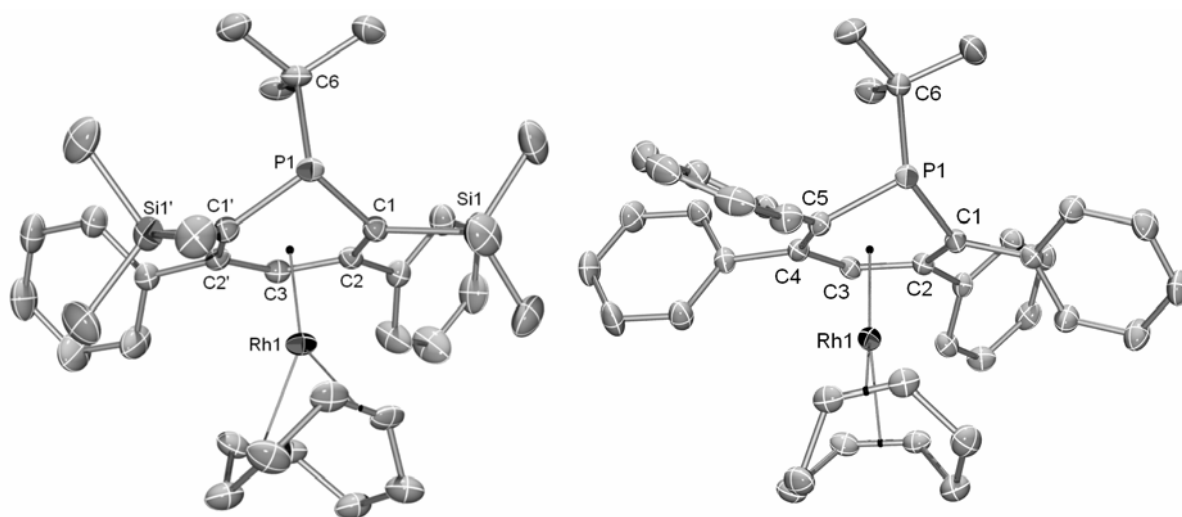
Pour notre étude, les phosphinines (2,6)-bis-(triméthylsilyl)-(3,5)-bis-diphényl **III-1** et (2,3,5,6)-tetra-phenyl **III-6** ont été choisies. L'attaque de ces deux composés par le *tert*-butyllithium fournit comme décrit plus haut deux anions de phosphinine **III-5** et **III-7**. L'anion **III-7** a une

couleur bleue intense et un signal RMN  $^{31}\text{P}$  à -9,0 ppm. Les anions sont mis en présence d'un demi équivalent d'un précurseur de rhodium(I)  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  à température ambiante. Les complexes **III-8** et **III-9** sont obtenus avec de bons rendements, après une nuit d'agitation à température ambiante dans le premier cas, après quelques minutes dans le second. Les signaux RMN  $^{31}\text{P}$  de ces complexes sont des doublets du fait du couplage du phosphore avec le rhodium ( $\text{spin}=1/2$ ) à 17,41 ppm pour **III-8** ( $^1J_{\text{RhP}} = 7,3 \text{ Hz}$ ) et -4,67 ppm pour **III-9** ( $^1J_{\text{RhP}} = 9,1 \text{ Hz}$ ). Les faibles constantes de couplage  $^1J_{\text{RhP}}$  laissent à penser que le rhodium n'est pas lié directement au phosphore. En effet, les cas de complexes  $\eta^1$  d'anion de phosphinine coordonné au rhodium décrits présentent des constantes de couplage beaucoup élevées (par exemple 103,4 Hz pour un complexe de  $\lambda^5$  phosphinine <sup>[42]</sup>). Les deux complexes sont isolés sous forme de poudre jaune et orange resp. et sont stables à l'air indéfiniment.



**Schéma 3-14 : Synthèse des complexes  $\eta^5$  de rhodium(I) **III-8** et **III-9**.**

Les structures RX de ces complexes ont été établies (figure 3-6). Comme le laissait supposer les spectres RMN, le métal est coordonné de façon  $\eta^5$  aux atomes de carbone du cycle phosphoré. Dans les deux structures, des distances C-C relativement longues par rapport aux anions (de 1,416(3) à 1,431(3) Å pour **III-8** comparées à de 1,397(5) à 1,413(5) Å pour l'anion  $[\text{III-5}][\text{Li}(\text{OEt}_2)]$ ) sont mesurées, ce qui peut être interprété comme une conséquence d'une bonne rétrodonation du métal vers le ligand. Comme pour les anions, le phosphore est de type  $\text{sp}^3$  ( $\Sigma$  angles = 309,1° pour **III-8** et 308,3° pour **III-9**) et la paire libre de cet atome est toujours disponible bien que protégée stériquement par les groupements *t*-Bu et les substituants en  $\alpha$  de l'hétéroélément. Ceci rationalise la bonne résistance de ces complexes à l'oxydation ou à la sulfuration. Les structures sont par ailleurs proches des structures des anions de phosphinine et ne nécessitent pas de plus amples commentaires.



**Figure 3-6 :** A gauche, vue Ortep du complexe **III-8**. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés : Rh1-C1, 2,387(2); Rh1-C2, 2,298(2); Rh1-C3, 2,217(3); P1-C1, 1,831(2); P1-C6, 1,912(3); Si1'-C1, 1,902(2); C1-C2, 1,416(3); C2-C3, 1,431(3); C1-P1-C1', 98,3(2); C1-P1-C6, 105,4(1); C2-C1-P1, 118,4(2); C1-C2-C3, 121,4(2); C2-C3-C2', 126,1(3); P1-C1-Si1, 116,3(1); P1-C1-Rh1, 90,6(1); C1-Rh-C1', 70,9(1); C2-Rh1-C2', 67,4(1); Si1-C1-Rh1, 118,2(1). A droite, vue Ortep du complexe **III-9**. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés : Rh1-C1, 2,420(2); Rh1-C2, 2,336(2); Rh1-C3, 2,208(2); Rh1-C4, 2,226(2); Rh1-C5, 2,282(2); P1-C1, 1,834(2); P1-C5, 1,830(2); P1-C6, 1,896(2); C1-C2, 1,408(3); C2-C3, 1,439(3); C3-C4, 1,426(3); C4-C5, 1,422(3); C5-P1-C1, 96,5(1); C5-P1-C6, 105,5(1); C1-P1-C6, 106,3(1); C2-C1-P1, 118,9(2); C1-C2-C3, 121,8(2); C4-C3-C2, 126,5(2); C5-C4-C3, 118,8(2); C4-C5-P1, 121,6(2); C5-Rh1-C1, 71,05(7); P1-C1-Rh1, 88,91(8).

### 3) Activité en catalyse des complexes $\eta^5$ de rhodium(I)

Les deux complexes ont fait l'objet de tests en catalyse d'hydroformylation. Les réactifs sélectionnés sont le styrène (équation 3-1), pour lequel la réaction est *a priori* facile et qui permet d'évaluer la régiosélectivité du catalyseur, le cyclohexène (équation 3-2), qui étant un alcène secondaire est plus difficile à hydroformyler et enfin le (2,3)-diméthylbut-2-ène (équation 3-3) dont l'hydroformylation doit être précédée d'une isomérisation. Nous avons repris des conditions expérimentales proches de celles publiée par Breit *et al.* pour pouvoir établir une comparaison aisée. <sup>[8, 18]</sup> Dans notre cas, nous n'avons pu reproduire les rapports ligand/métal de 5 à 20 de ces travaux, puisque notre catalyseur, étant préformé, impose un rapport 1:1 par construction. Les complexes **III-8** et **III-9** montrent une activité et une régiosélectivité intéressantes en hydroformylation du styrène (tableau 3-2). Des rapports Rh:ligand:styrene = 1:1:200 ont été utilisés, la température réactionnelle varie de 25 à 40°C et la pression est fixée à 20 bars. Le complexe **III-9** est plus actif que **III-8**, puisqu'on mesure un taux de conversion de substrat de 20 % après 4 heures à 40°C pour **III-8**, tandis que **III-9** affiche 24 % à température ambiante, ce qui correspond à des TOF de 10,2 h<sup>-1</sup> pour **III-8** à 40°C et 16,1 h<sup>-1</sup> pour **III-9** à 25°C. On peut raisonnablement penser que cette différence résulte de la plus grande contrainte stérique autour de l'atome de phosphore dans le premier complexe par rapport au second. En parallèle, la régiosélectivité est améliorée lorsque l'on passe de l'un à l'autre : **III-9** fournit 93 %

en faveur du composé branché, alors que 89 % sont obtenus avec **III-8**. Ces résultats sont comparables quantitativement à ce que publie le groupe de Breit (TOF = 28,7 h<sup>-1</sup>, sélectivité = 95 %).<sup>[8]</sup> Mais il est à noter que, pour ce résultat, ils utilisent un rapport ligand/métal très élevé de 5. On peut également évoquer les résultats de Peris et Fernandez obtenus avec des complexes de carbène bisimidazolium de dirhodium(I). Avec des conditions réactionnelles plus drastiques (40 °C, 80 bars), des TOF de 16,7 h<sup>-1</sup> et des sélectivités de 99 % sont mesurés avec des rapports ligand:Rh de 400.<sup>[65]</sup>

Catalyseur	Température (°C)	Temps (h)	Conversion (%)	TOF (h <sup>-1</sup> )	b/l
<b>III-8</b>	40	4	20	10,2	89/11
<b>III-8</b>	40	24	94	7,8	89/11
<b>III-9</b>	25	3	24	16,1	93/7
<b>III-9</b>	40	20	100	-	93/7

**Tableau 3-2 :** Résultats obtenus en catalyse d'hydroformylation du styrène avec une pression de 20 bar (CO/H<sub>2</sub> 1:1) dans le toluène (c<sub>0</sub>=0.42M), avec 0.5 % de catalyseur.

Le meilleur des deux catalyseurs décrits, c'est-à-dire **III-9**, a été appliqué à l'hydroformylation de substrats plus exigeants, le cyclohexène et le (2,3)-dimethylbut-2-ène. Dans le premier cas, en 4 heures, 62 % du substrat est converti en cyclohexanecarbaldehyde avec des conditions très douces (20 bars, 90 °C) et un faible taux de catalyseur (rapport **III-9**:cyclohexène = 1:4160) (équation 3-3). Le TOF mesuré est par ailleurs très satisfaisant (648 h<sup>-1</sup>). Breit et son groupe affichent quant à eux 1959 h<sup>-1</sup> avec 40 bars de pression et un rapport Rh:ligand de 1:20.<sup>[18]</sup> Plus récemment, le même groupe a publié une étude sur un système Rh(I)/1-phosphabarréline appliqué à la catalyse de cette transformation.<sup>[66]</sup> Le TOF mesuré est de 11429 h<sup>-1</sup> avec 10 bars de pression à 120 °C, un rapport Rh:ligand de 1:20 et une concentration initiale très élevée (C<sub>0</sub>=3,56 M vs 2,36 M aussi bien dans notre étude que dans celle précédemment publiée par Breit avec ses ligands phosphinine<sup>[8]</sup>).

Substrat	Taux de catalyseur (%)	Temps (h)	Conversion (%)	TOF (h <sup>-1</sup> )
cyclohexène	0,024	4	62	647,9
2,3-dimethylbut-2-ène	0,1	47	19	4

**Tableau 3-3 :** Résultats obtenus en catalyse d'hydroformylation du cyclohexène et du (2,3)-dimethylbut-2-ène avec le catalyseur **III-9**, une pression de 20 bars (CO/H<sub>2</sub> 1:1) dans le toluène (c<sub>0</sub>=2.36M), à 90 °C.

Dans le cas du (2,3)-dimethylbut-2-ène, nous avons obtenu un résultat prometteur : avec une pression de 20 bars (CO/H<sub>2</sub> 1:1) dans le toluène à 90°C avec un rapport **III-9**:substrat = 1:1000 un TOF de 4 h<sup>-1</sup> a été obtenu avec une conversion de 19 % après 47 heures. Le TOF de 118 h<sup>-1</sup> obtenu par Breit l'est dans des conditions plus dures (60 bars, 100°C).<sup>[18]</sup>

L'activité catalytique de ces complexes nouvellement formés est globalement proche de ce que le groupe de Breit a observé avec des systèmes à base de phosphinine. Est-ce à dire que Breit fait des  $\eta^5$  sans le savoir par attaque d'un nucléophile présent dans le milieu réactionnel ? Ou bien existe-il un mécanisme d'élimination du *t*-Bu qui dans notre cas fournirait des complexes  $\eta^1$  de  $\lambda^3$ -

phosphinine ? Ceci appelle une étude des intermédiaires réactionnels. Une solution de **III-9** dans le THF a été placée dans les conditions de l'hydroformylation ( $\text{CO}/\text{H}_2$  1:1, 20 bars). La solution jaune est devenue rouge en quelques minutes. Le spectre de RMN  $^{31}\text{P}$  de ce mélange se résume à un pic large à 45 ppm, ce que l'on peut interpréter comme la conséquence de la présence en solution de composés fluxionnels. La même expérience a été réalisée avec exclusivement du CO (20 bars) puis exclusivement du dihydrogène (20 bars). Dans le premier cas, le pic large est observé, dans le second on n'observe aucune modification du spectre RMN même après 4 heures d'agitation. Dans tous les cas, aucune trace de complexes de  $\lambda^3$ -phosphinine n'a été décelée. On peut également se demander si le ligand anion de phosphinine est fortement lié au métal. On peut répondre à cette question par l'affirmative et ce grâce à un constat *a priori* paradoxal. La régiosélectivité observée pour l'hydroformylation du styrène est moins bonne dans notre cas que dans le cas d'un complexe non-modifié  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  (98% en faveur du composé branché à 20°C).<sup>[67, 68]</sup> Ceci est pratiquement toujours le cas avec les complexes habillés de ligands. Nos 93 % sont donc une preuve indubitable de la présence d'un ligand autour du métal. En somme cette étude montre l'activité de ces nouveaux catalyseurs en hydroformylation des oléfines y compris dans des cas difficiles. Si la nature de l'espèce active n'a pas été attestée, elle n'est pas un complexe de  $\lambda^3$ -phosphinine, ce qui offre un angle d'analyse original sur les travaux de Breit. Son espèce active est-elle un complexe  $\pi$  ? De façon générale, l'hydroformylation utilise des catalyseurs possédant des ligands à deux électrons, comme les phosphines ou les carbènes. Les complexes **III-8** et **III-9** sont parmi les rares exemples de complexes  $\pi$  ainsi utilisés. On rappellera ici les résultats obtenus par Alper *et coll.* dans les années 90. Ils avaient développé un complexe zwitterionique de Rh(I) contenant un anion tétraphénylborate coordonné de façon  $\eta^6$  au centre métallique, actif pour l'hydroformylation d'alcènes et d'alcynes.<sup>[69-74]</sup>

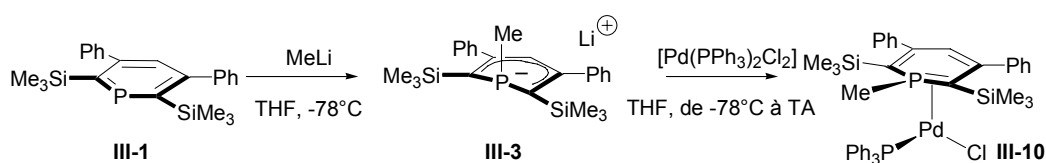


## D. Synthèse d'un complexe $\eta^2$ d'anion de phosphinine, étude expérimentale et théorique de sa fluxionalité. <sup>[75]</sup>

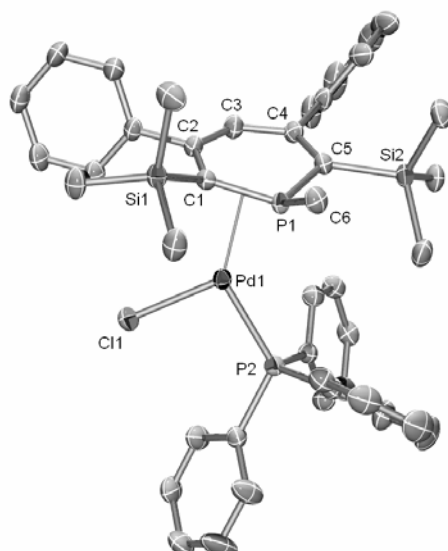
Nous avons vu plus haut dans quelle mesure les ligands anions de phosphinine pouvaient se coordonner à un fragment métallique de façon  $\eta^5$  lorsqu'ils étaient opposés à un métal tel que le rhodium ou le fer et comment la présence de ligands ancillaires sur la phosphinine pouvait favoriser une coordination  $\eta^1$  quel que soit le métal. Dans le but de mieux comprendre les facteurs qui gouvernent cette réactivité, nous avons choisi d'étudier la réaction d'un ligand de phosphinine avec des fragments favorisant plutôt la coordination  $\eta^1$ , tels que le palladium (II) ou le platine (II).

### 1) Synthèse de complexes $\eta^2$ de Pd(II) et de Pt(II).

Le précurseur choisi pour cette étude a été la (2,6)-bis(triméthysilyl)-(3,5)-bisphényl-phosphinine **III-1**, du fait de la gêne stérique occasionnée par les groupements TMS en  $\alpha$  du phosphore qui pourrait améliorer la stabilité cinétique des complexes formés. L'anion **III-3** a été préparé suivant la procédure décrite plus haut. Une fois sa formation complète confirmée par RMN  $^{31}\text{P}$ , un équivalent de  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$  est ajouté à  $-78^\circ\text{C}$ . La température de la solution est remontée très progressivement jusqu'à l'ambiante sur une durée d'une nuit. Le spectre de RMN  $^{31}\text{P}$  montre un joli système AB (12,35 ppm, 25,30 ppm ( $\text{PPh}_3$ ),  $^2J_{\text{PP}} = 31,7\text{ Hz}$ ) et les spectres  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  suggèrent que le complexe adopte une structure symétrique, les deux groupements TMS étant magnétiquement équivalents. Le brut réactionnel contient par ailleurs un équivalent de triphényl phosphine, ce qui atteste qu'un échange de ligand a eu lieu. Ces informations ne nous permettent pas toutefois de déterminer la structure du complexe **III-10** formé. Heureusement, sa structure RX a pu être établie à partir de cristaux. Elle montre que le ligand méthyl-phosphinine est lié de façon  $\eta^2$  (schéma 3-15, figure 3-7).



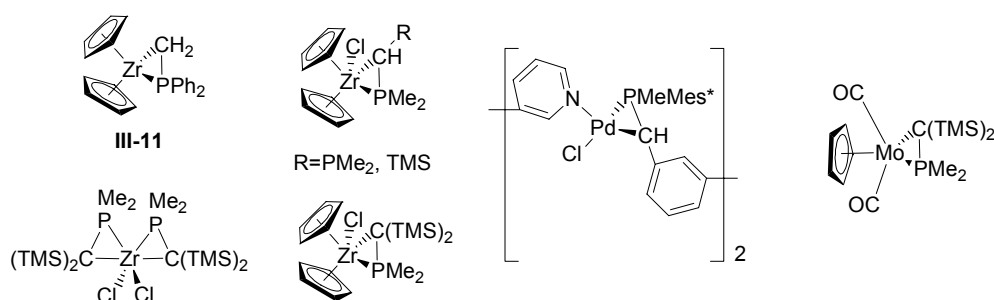
**Schéma 3-15 : Synthèse du complexe **III-10****



**Figure 3-7 :** Vue Ortep du complexe  $\eta^2$  de Pd **III-10**. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés : Pd1-P1, 2,2014(6); Pd1-Cl1, 2,3930(6); Pd1-C1, 2,238(2); Pd1-P2, 2,3106(6); P1-C1, 1,775(2); P1-C5, 1,767(2); P1-C6, 1,824(2); C1-C2, 1,451(3); C2-C3, 1,377(3); C3-C4, 1,428(3); C4-C5, 1,386(3); P1-Pd1-C1, 47,12(6); P1-Pd1-P2, 111,09(2); Cl1-Pd1-C1, 104,10(6); P2-Pd1-Cl1, 97,75(2); C5-P1-C1, 112,3(1); C5-P1-C6, 109,5(1); C1-P1-C6, 116,2(1); C2-C1-P1, 113,4(2); C3-C2-C1, 124,5(2); C2-C3-C4, 127,9(2); C5-C4-C3, 124,5(2); C4-C5-P1, 115,4(2),

Bien que les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  suggèrent le contraire, la structure de ce complexe n'est pas symétrique. Le fragment  $[\text{PdCl}(\text{PPh}_3)]$  est coordonné à l'une des liaisons P-C de l'anion **III-3**. La géométrie autour du palladium est de type plan carré. Les deux atomes de phosphore sont dans un arrangement *cis*, ce qui est en bon accord avec la faible constante de couplage observé en RMN  $^{31}\text{P}$  entre ces deux atomes ( $^2J_{\text{PP}} = 31,7$  Hz). Ainsi le ligand triphenylphosphine pointe dans la direction la moins encombrée de l'espace. A aucun moment nous n'avons observé de signaux pouvant être attribué à l'isomère *trans* de cette molécule. Au sein du cycle, de profondes modifications sont à mettre en exergue. Les deux distances P-C sont courtes ( $\text{P1-C1} = 1,775(2)$  Å,  $\text{P1-C5} = 1,767(2)$  Å) en comparaison des valeurs relevées dans l'anion de phosphinine correspondant **III-3** $[\text{Li}(\text{THF})_4]$  (en moyenne 1,807 Å). Par ailleurs la délocalisation électronique sur le squelette carboné du cycle laisse place à une alternance entre simples et doubles liaisons C-C : les liaisons C1-C2 (1,451(3) Å) et C3-C4 (1,428(3) Å) sont plutôt longues, alors que C2-C3 (1,377(3) Å) et C4-C5 (1,386(3) Å) sont courtes. De façon intéressante, la pyramidalité de l'atome de phosphore a été grandement réduite, la somme des angles autour de ce dernier passant de 302,1° dans **III-3** $[\text{Li}(\text{THF})_4]$  à 338,0° dans le complexe étudié ici. Dans ce complexe, la structure metallacyclique et la liaison P-C peuvent être comparées à celles de complexes  $\eta^2$  de phosphinométhylure décrits dans la littérature. Le groupe de Karsch s'est intéressé à ce type de complexes, notamment du fait de l'activité du complexe d<sup>1</sup> de zirconium(III) **III-11** en catalyse d'hydrogénation des alcènes.<sup>[76]</sup> Plusieurs structures ont ainsi été publiées.<sup>[77, 78]</sup> Deux autres structures de tels complexes ont été obtenues par ailleurs ( $\text{M}=\text{Pd}$ ,<sup>[79]</sup>  $\text{Mo}$ <sup>[80]</sup>). Ces

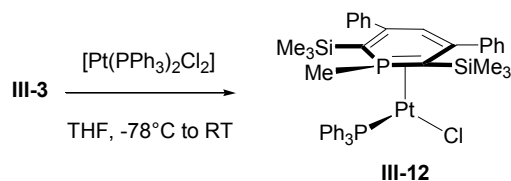
structures nous ont permis de déceler une analogie structurale entre ces métallacycles et celui observé dans la structure de **III-10**, tant au niveau de la pyramidalité au phosphore (de  $329,7^\circ$  à  $343^\circ$ ) que des longueurs PC (de  $1,74$  à  $1,78 \text{ \AA}$ ).



**Schéma 3-16** : Complexes de phosphinométanide dont la structure a été publiée.

On peut donc en somme décrire notre ligand comme un ligand de type LX, phosphine/carbanion, donneur à 4 électrons (en description ionique).

Cette étude a été complétée par les tentatives de synthèse des analogues au nickel ou au platine de ce complexe. Malgré l'emploi de différents précurseurs de nickel(II) ( $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ ),  $[\text{NiBr}_2(\text{DME})] + \text{PPh}_3$  rapport 1:1), nous n'avons obtenu que des mélanges de complexes difficilement identifiables. L'emploi du précurseur de platine  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$  a en revanche permis d'aboutir à la formation d'un nouveau complexe, **III-12** (schéma 3-17).



**Schéma 3-17** : Synthèse du complexe de platine **III-12**.

Le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  de **III-12** apparaît comme un jeu de deux doublets sur lequel se superposent les satellites au platine, résultants du couplage entre les atomes de phosphore et l'isotope  $^{195}\text{Pt}$  du platine (abondance naturelle 33,8%, spin  $1/2$ ). La constante de couplage phosphore-phosphore est encore une fois typique d'un arrangement *cis* ( $^2J_{\text{PP}} = 24,1 \text{ Hz}$ ). Le déplacement chimique du phosphore de la phosphinine est blindé par rapport à celui de **III-10** ( $-18,07 \text{ ppm}$  pour **III-12** et  $12,35 \text{ ppm}$  pour **III-10**), tandis que celui du ligand triphénylphosphine reste pratiquement inchangé ( $26,73 \text{ ppm}$  pour **III-12** et  $25,30 \text{ ppm}$  pour **III-10**). Les valeurs des constantes de couplage avec le platine ( $2793,0 \text{ Hz}$  pour la phosphinine,  $4752,2 \text{ Hz}$  pour  $\text{PPh}_3$ ) sont en général très instructives : elles permettent d'avoir accès à des informations précieuses comme le caractère s de la liaison P-Pt. <sup>[81]</sup>

En effet, les constantes de couplage entre spins nucléaires dépendent de deux types d'interactions : les interactions entre le moment magnétique nucléaire et le mouvement des électrons orbitaux d'une part et le terme de contact de Fermi d'autre part. <sup>[82]</sup> Il a été montré expérimentalement <sup>[82]</sup> et par des calculs effectués par Pople que le second terme était prédominant dans le cas des couplages phosphore-platine. <sup>[83]</sup> Pople et Santry expriment alors la contribution de Fermi comme suit : <sup>[84]</sup>

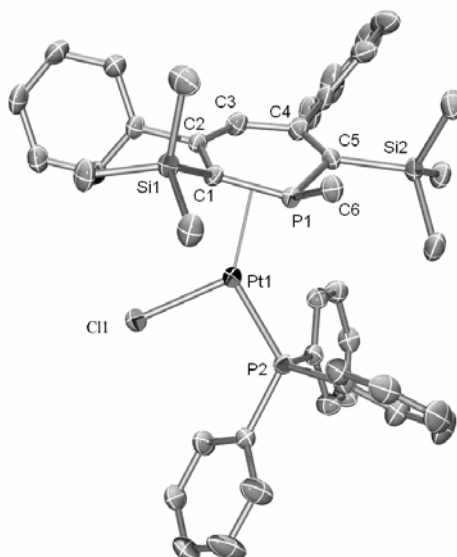
$$^1J_{Pt} \propto \gamma_{Pt} \gamma_P (\Delta E)^{-1} \alpha_{Pt}^2 \alpha_P^2 |\Psi_{Pt(6s)}(0)|^2 |\Psi_{P(3s)}(0)|^2$$

Où  $\gamma_X$  est le rapport gyromagnétique du noyau X,  $\Delta E$  est une énergie d'excitation singulet-triplet moyenne,  $\alpha_X$  est le caractère s de la contribution de l'atome X dans la liaison P-Pt et  $|\Psi_{X(ns)}(0)|^2$  est la densité électronique de l'orbitale de valence de l'atome X (3s pour P, 6s pour Pt). En conséquence, les constantes de couplage P-Pt ne dépendent que des orbitales s des atomes et permettent de remonter au caractère s de la paire libre des ligands. Elles peuvent atteindre classiquement des valeurs très élevées, jusqu'à 6000 Hz pour des complexes de phosphites-platine(II).<sup>[85]</sup> Les travaux de Pidcock *et al.* ont par ailleurs permis de mettre en évidence le fait que les constantes de couplage dans les complexes de type  $[PtCl_2(Palkyl)_2]$  étaient 1,5 fois plus grande dans le cas des isomères *cis* que dans celui des isomères *trans*.<sup>[82]</sup> Cette tendance s'explique par le fort effet *trans* des phosphines qui conduit dans les composés *cis* à un renforcement des liaisons Pt-P au détriment des liaisons avec les chlorures. C'est ici le terme  $\alpha_{Pt}$  qui intervient.<sup>[86]</sup>

La valeur de la constante de couplage observée pour le ligand triphénylphosphine ( $^1J_{PtP} = 4752,2$  Hz) dans le complexe **III-12** est très élevée par rapport à ce que l'on trouve dans la littérature pour ce ligand : par exemple, la constante de couplage dans les complexes *cis* et *trans*- $[PtCl_2(PPh_3)_2]$  prennent les valeurs 3673 et 2637 Hz resp..<sup>[87]</sup> En revanche le phosphore de la phosphinine couple moins avec le platine ( $^1J_{PtP} = 2793,0$  Hz) : ceci est dû vraisemblablement au caractère  $\eta^2$  de la liaison, le contact entre le métal et l'hétéroélément étant fatalement moins bon. Dans la mesure où ce platinacycle phosphoré est le premier du genre, nous ne pouvons comparer nos constantes à d'autres données, ni discuter du caractère s de la paire libre au phosphore du ligand "anion de phosphinine" dans ce cas. En revanche, on peut déduire de ces valeurs que le ligand coordonné  $\eta^2$  exerce un piètre effet *trans* par son carbone et un piètre effet *cis* par son phosphore, puisque la liaison Pt-PPh<sub>3</sub> semble très forte.

Des cristaux de ce complexe ont permis une étude de diffraction des rayons X (figure 3-8). Les structures des complexes de palladium **III-10** et de platine **III-12**, qui ne diffèrent que par la nature du métal, sont isomorphes. Mis à part les distances au métal qui s'allongent fatalement, les paramètres structuraux des deux complexes sont très proches. La distance Pt1-P2 (phosphore de la phosphine) mesure 2,2561(8) Å ce qui est comparable à ce que l'on observe dans le complexe *cis*- $[PtCl_2(PPh_3)_2]$  (2,251 Å)<sup>[88]</sup> et est plus court que la même distance dans le complexe *trans* (2,316 Å).<sup>[89]</sup> En revanche la liaison Pt1-Cl1 est très longue (2,3803(8) Å) comparée à celle du complexe *cis* (2,333 Å) et *a fortiori* à celle du *trans* (2,300 Å). Le phosphore de la phosphinine a vraisemblablement un fort effet *trans* qui affaiblit cette liaison et un effet *cis* très petit pour justifier la grande constante de couplage Pt-phosphine.

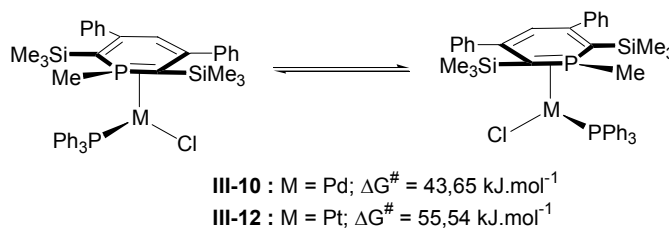
Comme dans le cas de **III-10**, les spectres de RMN  $^1H$  et  $^{13}C$  du complexe de platine **III-12** ne montrent pas de dissymétrie dans la structure de la molécule. Toutefois les signaux des TMS n'apparaissent plus comme des singulets fins, mais comme des pics larges. Cet indice nous a suggéré de procéder à une étude de RMN  $^1H$  à température variable.



**Figure 3-8 :** Vue Ortep du complexe  $\eta^2$  **III-12**. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés : Pt1-P1, 2,1915(8); Pt1-Cl1, 2,3803(8); Pt1-C1, 2,234(3); Pt1-P2, 2,2561(8); P1-C1, 1,794(3); P1-C5, 1,774(3); P1-C6, 1,821(3); C1-C2, 1,460(4); C2-C3, 1,382(4); C3-C4, 1,437(4); C4-C5, 1,373(4); P1-Pt1-C1, 47,8(1); P1-Pt1-P2, 111,99(3); C1-Pt1-Cl1, 102,6(1); P2-Pt1-Cl1, 97,64(3); C5-P1-C1, 112,5(2); C5-P1-C6, 108,7(2); C1-P1-C6, 116,3(1); C2-C1-P1, 112,7(2); C3-C2-C1, 124,7(3); C2-C3-C4, 128,3(3); C5-C4-C3, 124,3(3); C4-C5-P1, 115,9(2).

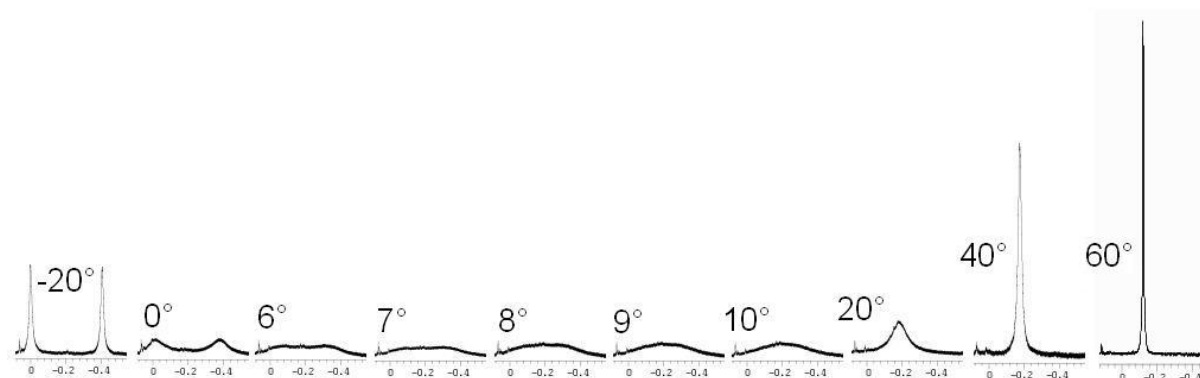
## 2) Etude expérimentale du phénomène de fluxionalité dans les complexes **III-10** et **III-12**

L'étude a été réalisée sur les deux complexes **III-10** et **III-12** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  pour **III-10**,  $\text{THF-d}_8$  pour **III-12**). On peut en effet s'attendre à ce que les deux énantiomères possibles de ces complexes s'échangent rapidement (schéma 3-17).



**Schéma 3-18 :** Fluxionalité observée en solution pour les complexes **III-10** et **III-12**.

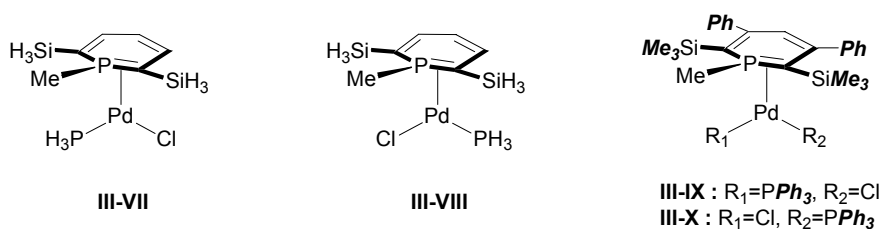
Lorsque l'on diminue la température de ces solutions, un élargissement du pic du TMS puis un dédoublement est observé. La coalescence est mesurée à  $-48^\circ\text{C}$  pour **III-10**. A  $-65^\circ\text{C}$ , deux pics distincts et fins sont visibles ( $-0,555$  et  $-0,048 \text{ ppm}$ ) et permettent le calcul d'une enthalpie libre pour cet échange de  $43,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (figure 3-9). Dans le cas du platine, la coalescence est observée dès  $8^\circ\text{C}$ , comme le laissait deviner les larges signaux RMN à température ambiante. Une valeur de  $\Delta G^\ddagger$  de  $55,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$  est évaluée à  $-40^\circ\text{C}$  avec les déplacements des deux pics fins enregistrés ( $-0,421$  et  $-0,006 \text{ ppm}$ ).<sup>[90]</sup>



**Figure 3-9 :** Spectres de RMN à température variable pour le complexe de Pd **III-12** enregistrés dans le THF- $d^8$ .

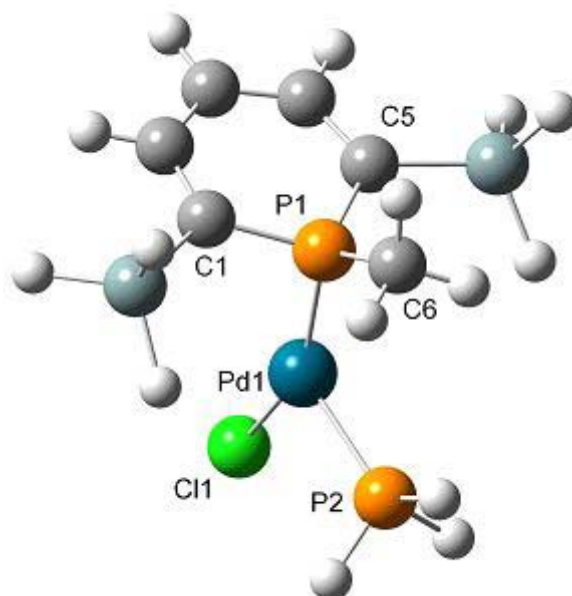
### 3) Etude théorique des complexes **III-10** et **III-12**

Dans le but de mieux comprendre ces phénomènes et d'identifier le mécanisme à l'oeuvre, nous avons effectué des calculs DFT sur les complexes modèles de palladium présentés schéma 3-18 (Pd est décrit par la base Lanl2DZ associée à son pseudo potentiel, C, Si, P, C par 6-31G\* et H par 6-31G). Deux complexes ont été tout d'abord choisis **III-VII** et **III-VIII**, en fonction des deux stéréochimies possibles autour du métal. Par ailleurs, dans le but d'alléger quelque peu les calculs, les groupements TMS ont été remplacés par des  $\text{SiH}_3$ , le ligand triphénylphosphine par  $\text{PH}_3$  et les substituants phényles en position  $\beta$  par de simples hydrogènes.



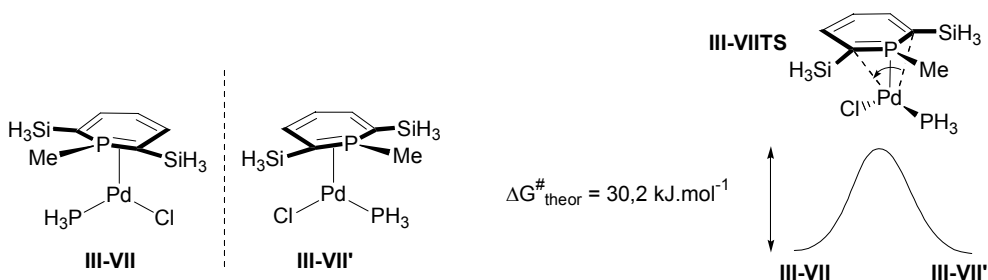
**Schéma 3-19 :** Complexes modèles calculés au niveau DFT (**III-VII** et **III-VIII**) ou au niveau IMOMM (**III-IX** à **III-X**), les fonctions notées en gras étant décrites par la mécanique moléculaire.

La géométrie du complexe **III-VII** est très proche de celle du complexe expérimental correspondant, notamment pour les distances interatomiques et les angles. Seules les distances ligand-métal sont légèrement surévaluées d'au plus 0,06 Å. Le complexe de Pd **III-VII** est chiral et on note **III-VII'** son image dans un miroir (schéma 3-20). L'état de transition entre ces deux énantiomères a été ensuite déterminé ; il est noté **III-VIITS** et le profil réactionnel de cette échange est également présenté schéma 3-20. Dans cette structure, le fragment métallique est coordonné de façon  $\eta^1$  à l'atome de phosphore de la phosphinine, ce complexe pouvait alors être décrit comme une phosphinine de type  $\lambda^5$  dont le substituant axial est un atome de palladium (figure 3-10). Cette structure peut être mise en parallèle avec les complexes de palladium isolés par Doux *et al.*, qui sont également décrits comme des  $\lambda^5$ -phosphinines mais où cette fois le métal est en position équatoriale (cf III-A-3).<sup>[45]</sup>



**Figure 3-10 : Structure de *III-VIITS*.**

Les atomes de palladium, de chlore et de phosphore ( $\text{PH}_3$ ) sont situés dans le plan (C6-P1-C3), le chlore étant situé en dessous du plan de la phosphinine. L'environnement autour du métal est de type T avec un angle P1-Pd1-Cl1 grand ( $153,44^\circ$ ). Cet arrangement est classique dans le cas d'un métal  $d^8$  tricoordonné.<sup>[91]</sup> Les distances C-C dans l'hétérocycle sont presque toutes identiques et comprises entre 1,400 et 1,401 Å, tandis que les longueurs P-C décroissent de 1,787 à 1,775 Å dans **III-VII** à 1,765 Å pour le TS. Ceci prouve la délocalisation de la charge négative sur l'ensemble du cycle. La géométrie autour du phosphore n'est ni celle d'un phosphore de phosphine, ni celle d'un phosphore de phosphinine avec une somme des angles de  $332,48^\circ$ . Le ligand est donc bien ici un anion de phosphinine, coordonné par l'atome de phosphore et ce malgré l'absence de groupements ancillaires. Enfin, cette structure a été caractérisée comme un état de transition, toutes les fréquences étant positives exceptées une qui correspond au mouvement complexe suivant : le fragment  $[\text{PdPH}_3\text{Cl}]$  oscille d'un côté à l'autre du complexe, son mode de coordination variant de  $\eta^2$  à  $\eta^1$  puis à  $\eta^2$  à nouveau ; conjointement ce fragment opère un mouvement de rotation autour de l'axe P1-Pd1 pour toujours laisser le ligand  $\text{PH}_3$  en position *cis* par rapport au phosphore de l'hétérocycle. L'énergie d'activation mesurée ainsi théoriquement est de  $30,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ce qui est en accord raisonnable avec la valeur trouvée expérimentalement ( $43,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), si l'on considère les marges d'erreur de tels calculs et l'utilisation faite ici de molécules modèles simplifiée.



**Schéma 3-20** : Représentation des deux énantiomères de **III-VII** et de l'état de transition entre ces deux molécules.

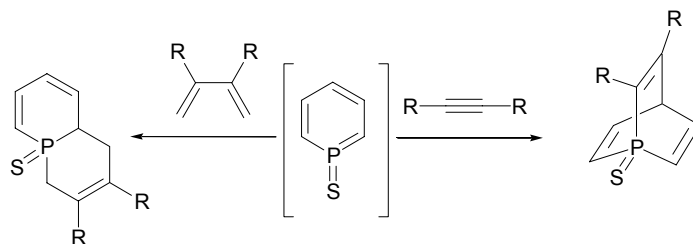
Une partie des calculs a également été consacrée à la rationalisation, dans le cas du Pd, de l'absence en solution des isomères *trans* des complexes **III-10** et **III-12**. La molécule modèle **III-VII** (*cis*) est plus basse en énergie que **III-VIII** (*trans*) de  $6,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $\Delta G = 2,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Cette différence est trop minime pour en tirer quelque conclusion que ce soit. Mais ceci est vraisemblablement dû au fait que dans ces molécules modèles, l'encombrement stérique dû aux groupements TMS et à la triphénylphosphine n'est pas pris en compte. Les isomères *cis* (**III-IX**) et *trans* (**III-X**) avec tous les substituants expérimentaux ont donc été optimisés, mais cette fois avec une méthode mixte QM/MM à l'aide du programme IMOMM, mis au point par Maseras et Morokuma.<sup>[92]</sup> Dans ces calculs, la partie décrite par la mécanique quantique correspond aux molécules modèles (i.e. **III-VII** pour **III-IX** et **III-VIII** pour **III-X**) et les groupements phényles et méthyles sur les TMS sont décrits par la mécanique moléculaire avec le champ MM3 (schéma 3-19). De façon étonnante, la différence d'énergie est alors de  $3,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (le  $\Delta G$  n'est pas calculé ici car le calcul de la matrice hessienne n'a pas de sens sur un calcul partiellement mécanique moléculaire...). Ce résultat n'étant pas satisfaisant au vue des faits, des calculs "single point" au niveau DFT-B3LYP ont été réalisés sur les géométries IMOMM. Maintenant, l'isomère *cis* est plus bas en énergie que le *trans* de  $14,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , une valeur assez grande cette fois pour valider l'absence du second isomère. Ce *corpus* de résultats montre que les substituants dans cette molécule jouent un rôle prépondérant dans sa stéréochimie. L'énergie QM/MM ne permet pas de rendre compte de cet effet de façon satisfaisante, vraisemblablement du fait de l'impact électronique des groupements phényle de la phosphine sur le système. Par ailleurs, les effets de solvants n'ont pas été pris en compte dans ces calculs ; on sait pourtant que les solvants polaires ont tendance à favoriser les composés de type *cis*.<sup>[93]</sup>



## E. Synthèse du premier cation phosphinium.<sup>[94]</sup> Synthèse de sulfure de phosphinine. Etude théorique de ces espèces, aromaticité et réactivité en tant que diène dans les réactions de Diels-Alder.

### 1) Introduction bibliographique : le cation phosphinium et le sulfure de phosphinine comme intermédiaires réactionnels.

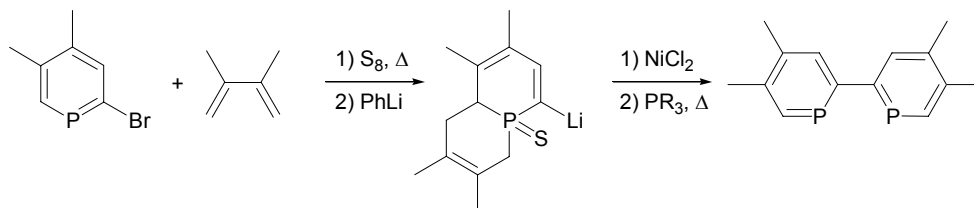
La chimie des sels de pyridinium, obtenus par protonation ou par alkylation de la pyridine, et celle des oxydes de pyridine sont riches et bien connues.<sup>[95]</sup> Après la découverte de la phosphinine en 1966,<sup>[21]</sup> il semblait naturel de penser que les pendants phosphorés allaient rapidement être isolés et caractérisés. Pourtant, il n'en fût rien: aucune caractérisation formelle et complète d'un cation 1-R-phosphinium (R = alkyl ou aryl)<sup>[96]</sup> n'a été reportée, ni d'un oxyde ou d'un sulfure de phosphinine.<sup>[97, 98]</sup> Si, comme nous l'avons vu, les phosphinines sont sensibles aux attaques nucléophiles, les attaques électrophiles au phosphore sont difficilement réalisables, du fait de l'électropositivité du phosphore (I-B-5). De la même façon, la paire libre du phosphore est très peu basique. La protonation directe avec  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  n'a jamais permis d'isoler le 1H-phosphinium attendu. L'affinité protonique en phase gazeuse a été évaluée comme étant proche de celle de  $\text{PH}_3$ .<sup>[99-101]</sup> Par ailleurs, la faible basicité étant souvent reliée dans le cas des phosphines, avec une moindre oxydabilité, on peut s'attendre à ce qu'il soit moins facile de produire les sulfures dans le cas des phosphinines que dans celui des phosphines. Ces composés ont pourtant été utilisés comme intermédiaires (sans jamais avoir été isolés...) dans des réactions de Diels-Alder, comme diène ou bien comme diénophile.<sup>[102, 103]</sup> Ces réactions sont beaucoup plus aisées que celles mettant en jeu la phosphinine elle-même, qui ne produit de cycloaddition [4+2] qu'avec des alcynes très activés comme l'hexafluorobut-2-yne (100 °C, 2 jours)<sup>[104, 105]</sup> ou le benzyne (reflux du THF, 3 heures).<sup>[66]</sup>



**Schéma 3-21 :** Réactivité des intermédiaires sulfures de phosphinines pour les réactions de Diels-Alder.

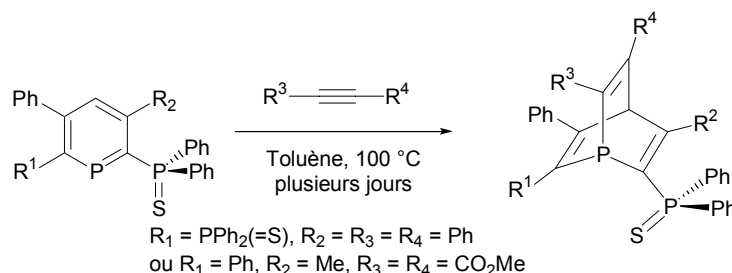
Cette réactivité a, par ailleurs, été exploitée fort élégamment par Le Floch *et al.* pour la première synthèse de la biphosphinine. Le soufre était utilisé à la fois pour activer l'hétérocycle pour la cycloaddition, mais aussi pour protéger le phosphore de l'attaque du lithien. La synthèse procède de la façon suivante : formation du sulfure de phosphinine *in situ* et protection de celui-ci par cycloaddition du diméthylbutadiène sur la P-C de la phosphinine, échange halogène-métal pour obtenir le lithien du bicycle. Ensuite le couplage a lieu en présence de chlorure de nickel et la biphosphinine est obtenue

par désulfuration en présence d'une phosphine, plus basique que le bicyclic, et retro-cycloaddition concomitante. [106-108]



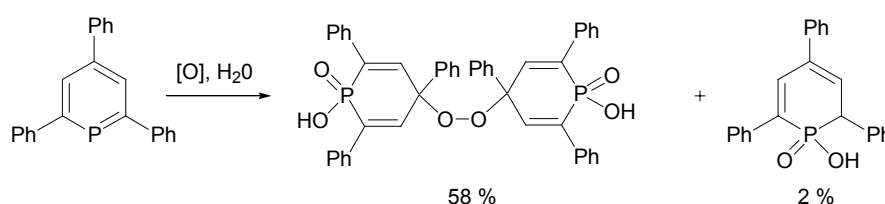
**Schéma 3-22 :** Première synthèse de la biphosphinine exploitant la réactivité des phosphinines dans les réactions de Diels Alder en présence de soufre.

A titre de comparaison, la phosphinine non sulfurée peut réagir dans des processus de Diels Alder, mais seulement si elle est activée par un groupe *méso*-attracteur comme  $PPh_2S$ . Elle peut alors effectuer une cycloaddition avec un alcyne relativement riche : le diphénylacétylène (schéma 3-23). [109]



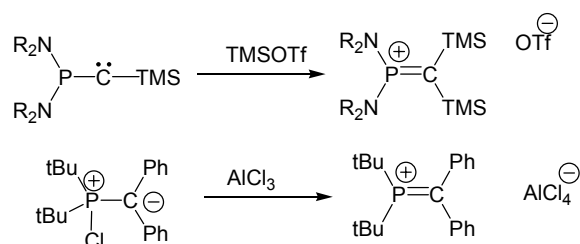
**Schéma 3-23 :** Synthèse de phosphabarréline à partir de phosphinine activée.

Le dérivé d'oxydation de la phosphinine peut par ailleurs être synthétisé après exposition dans le benzène non-dégazé et non-séché pendant 12 jours, mais il est si réactif, qu'il s'hydrolyse instantanément. [110]



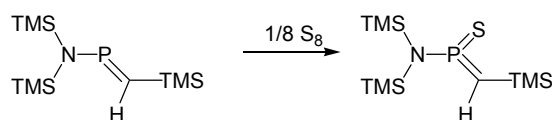
**Schéma 3-24 :** Réaction de la phosphinine avec l'oxygène en présence d'eau.

Les équivalents de ces molécules obtenus à partir des phosphaalènes sont connus : les méthylène phosphénium et les sulfures de phosphaalène. Deux méthylènes phosphénium ont été isolés par le groupe de Bertrand en 1989. [111] Ces molécules sont obtenues par réaction du triflate de triméthylsilyle sur un phosphinocarbone ou par abstraction du chlore par le chlorure d'aluminium sur un ylure de phosphore (schéma 3-24). [112]



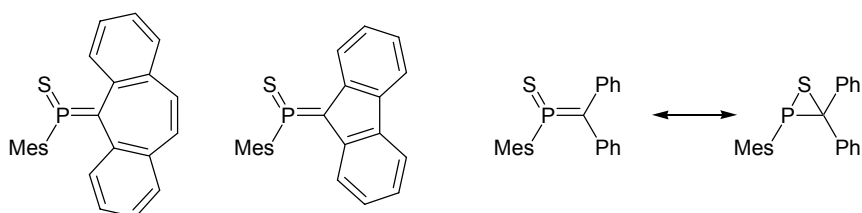
**Schéma 3-25 :** Synthèses décrites de méthylènes phosphénium.

Les sulfures de phosphaalène ont également fait l'objet de plusieurs études. Niecke et Wildberdt publient en 1981, la première caractérisation d'un sulfure de phosphaalène.<sup>[113]</sup> Ce produit est obtenu par simple sulfuration du phosphaalène correspondant. La structure RX d'un tel composé établie sera en 1984 par Neilson *et coll.*



**Schéma 3-26 :** Synthèse du premier sulfure de phosphaalène.<sup>[113]</sup>

Dans les années 90, Yoshifuji et son groupe étudieront plusieurs composés diversement encombrés de cette famille et leur réaction d'isomérisation entre une forme ( $\lambda^5$ - $\sigma^3$ ) et ( $\lambda^3$ - $\sigma^3$ ) (schéma 3-27).<sup>[114-116]</sup>



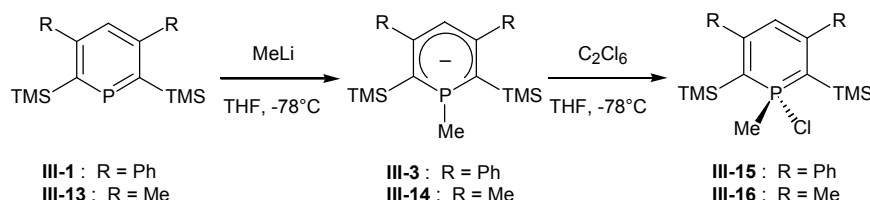
**Schéma 3-27 :** Divers sulfures de phosphaalène étudiés par Yoshifuji et réaction d'isomérisation observée.<sup>[114-116]</sup>

La synthèse d'un cation phosphininium nous semblait être un défi intéressant à relever parce que notre étude sur les anions de phosphinine semblait offrir une voie d'accès originale à cette molécule. L'étude de ce produit aromatique a ensuite conduit à celle des sulfures de phosphinine dont les propriétés sont à certains égards dignes d'être comparées.

## 2) Synthèse du premier cation phosphininium et réactivité.

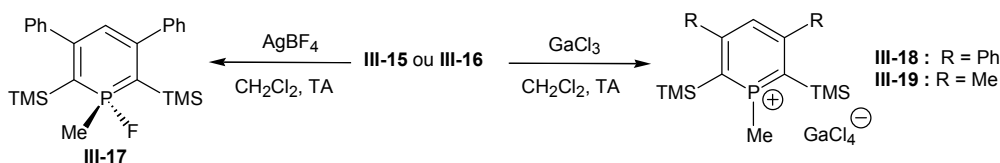
Les phosphininiums sont des structures très tôt évoquées notamment pour justifier les mécanismes de formation de  $\lambda^5$ -phosphinines. En revanche, très peu d'informations ont pu être données sur leur structure, leur réactivité, et leurs propriétés électroniques.<sup>[117, 118, 119]</sup> En 1984, Dimroth *et coll.* reportent la synthèse d'un cation 1-phenyl-phosphininium issu de l'abstraction du fluor d'une  $\lambda^5$ -1-phenyl-1-fluorophosphinine par  $\text{AlCl}_3$ . Malheureusement, la réactivité du produit a interdit une caractérisation complète (RMN  $^{31}\text{P}$  et  $^1\text{H}$  uniquement),<sup>[96]</sup> le caractère "cation phosphininium" n'ayant ainsi pu être démontré de façon indubitable.

Les  $\lambda^5$ -1-méthyl-1-chlorophosphinines **III-15** and **III-16** ont été choisies comme précurseurs. Leur synthèse (cf I-B-3) est aisée à partir des anions de phosphinine correspondants **III-3** et **III-14**, dont la synthèse est décrite plus haut (schéma 3-27). On leur oppose un abstracteur de chlore pour accéder au produit désiré. En somme, la stratégie globale peut être vue comme une sorte d'*Umpolung* : pour parvenir à générer le cation phosphininium, on introduit un chloronium  $\text{Cl}^+$ , que l'on va arracher ensuite sous la forme chlorure  $\text{Cl}^-$ . Le chlore est le médiateur qui va servir à oxyder à deux électrons l'anion de phosphinine initial.



**Schéma 3-28 :** Synthèse des précurseurs  $\lambda^5$ -1-méthyl-1-chlorophosphinines.

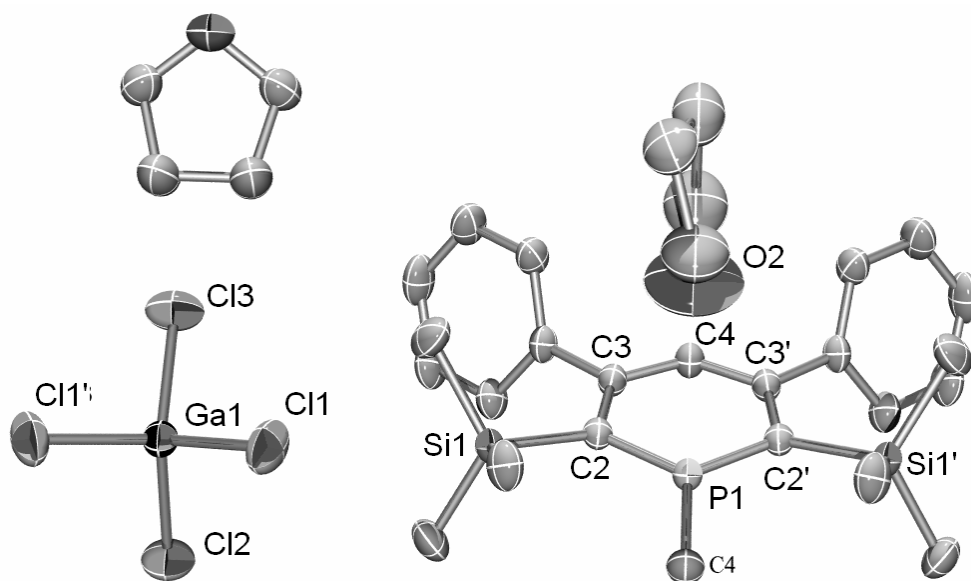
Tout d'abord, nous avons suivi le protocole de Dimroth et utilisé le même sel de chlorure d'aluminium(III). **III-15** et **III-16** ont donné des résultats comparables à savoir un large pic en RMN  $^{31}\text{P}$  à 133,5 et 137,0 ppm respectivement. La forme de ces pics laissait supposer qu'un phénomène d'échange de chlorure entre le contre ion  $\text{AlCl}_4^-$  et le phosphininium avait lieu. Le déplacement chimique est cohérent avec celui mesuré par Dimroth (103 ppm) qui devait de ce fait observer également un adduit, un chlorure étant partagé entre les atomes de phosphore et d'aluminium. Plusieurs autres abstracteurs de chlore ont donc été testés dans ce cadre :  $\text{AgBF}_4$ ,  $\text{AgBPh}_4$ ,  $\text{TIBPh}_4$  et  $\text{GaCl}_3$ . Les sels de tétraphénylborate laissent les réactifs **III-15** et **III-16** intacts tandis qu' $\text{AgBF}_4$  donne la  $\lambda^5$ -phosphinine fluorée **III-17** à partir de **III-15**. Les meilleurs résultats seront obtenus avec  $\text{GaCl}_3$  dans le dichlorométhane. La réaction permet l'accès aux sels de tétrachlorogalliure de 1-méthylphosphininium **III-18** et **III-19** avec un très bon rendement (schéma 3-28). Les poudres obtenues sont très stables pourvu qu'elles soient maintenues à l'abri de l'eau.



**Schéma 3-29 :** Synthèse de la  $\lambda^5$ -1-méthyl-1-fluorophosphinine **III-17** et des sels de tétrachlorogalliure de phosphininium **III-18** et **III-19**.

La formation des produits attendus a été confirmée par l'observation de signaux fins à très bas champ en RMN  $^{31}\text{P}$  (160,2 ppm pour **III-18** comparés à 63,6 pour **III-15** et 156,9 ppm pour **III-19** comparés à 64,7 pour **III-16**). Les signaux  $^{13}\text{C}$  RMN des carbones  $\text{C}_2$  et  $\text{C}_4$  sont, de même, caractéristiques d'un composé aromatique (140,3 dans **III-8** pour  $\text{C}_2$  comparés à 88,8 dans **III-5** et 134,7 pour  $\text{C}_4$  comparés à 117,4). Le proton  $\text{H}_4$  shifté également vers les champs faibles (de 6,1 ppm dans **III-15** à 7,6 dans **III-18**). De façon intéressante, quand **III-18** est solubilisé dans le THF le signal  $^{31}\text{P}$  du produit devient une bosse à 120 ppm ; par ailleurs cette solution devient très visqueuse.

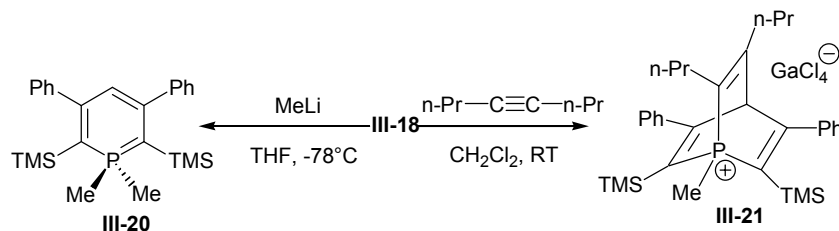
Le retour au solvant initial redonne le pic fin décrit plus haut. Ces observations montrent vraisemblablement que dans ce solvant, un adduit polymérique se forme, l'oxygène du THF servant ici de base de Lewis. Par ailleurs des cristaux du sel **III-18** ont été obtenus (figure 3-11). La maille contient deux unités composées d'un cation phosphininium, d'un anion  $\text{GaCl}_4^-$  ainsi que deux molécules de THF. L'un des THF pointe son atome d'oxygène vers l'atome de phosphore mais à longue distance (distance P-O: 3,174(5) Å). Le contre anion est situé loin du noyau aromatique, de sorte qu'il n'interagit pas du tout avec lui. Le noyau phosphinine est pratiquement plan, les atomes de phosphore et de carbone C4 sortent du plan moyen (C2-C3-C3'-C2') de 3,8° et 1,7° respectivement. En somme, malgré la présence du contre anion et celle de THF dans le solvant de cristallisation, on n'observe pas d'adduit en phase solide. Mais l'intérêt de cette structure réside surtout dans l'analyse de la géométrie de l'hétéroatome. Les liaisons P-C très courtes (1,697(2) Å) dans ce composé par rapport à la phosphinine **III-1** (1,745(1) Å). Cette liaison reste toutefois un peu plus longue que celles des méthylènes phosphénium (1,683(11) et 1,620(3) Å).<sup>[111, 112]</sup> Par ailleurs, l'angle C2-P1-C2' est passé de 106,3(6)° de la phosphinine (cf Annexe B-1) à 117,7(1)° pour le composé étudié. Ces données suggèrent que l'atome de phosphore a subi une réhybridation pour accroître son caractère  $\text{sp}^2$ . Cette constatation est surprenante car il a longtemps été dit qu'un tel phénomène était impossible dans un cycle à six chaînons, ceci justifiant la faible basicité de la phosphinine (cf I-B-3).<sup>[101, 120, 121]</sup>



**Figure 3-11** : Deux vues ORTEP de la structure du sel de tétrachlorogallure de phosphininium **III-18**. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés : P1-C2 1,697(2), C2-C3 1,415(3), C3-C4 1,407(2), Si1-C2 1,921(2), P1-C5 1,790(3); C2-P1-C2' 117,7(1), C2-P1-C5 120,80(6), P1-C2-C3 113,1(1), C2-C3-C4 24,7(2), C3-C4-C3' 126,5(2).

Les cations phosphininium sont évidemment très réactifs vis à vis des nucléophiles. Le méthyllithium réagit avec le composé **III-18** à basse température pour donner la  $\lambda^5$ -diméthylphosphinine **III-20**. De façon plus intéressante, ce produit réagit aussi comme diène dans des réactions de Diels Alder. La

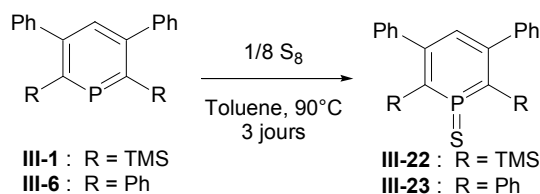
réaction de **III-18** avec le 4-octyne à température ambiante fournit très proprement et avec un bon rendement de 86% le sel de phosphabarrélienium **III-21**.



**Schéma 3-30 : Réactivité du sel de phosphinium **III-18**.**

### 3) Caractérisation des premiers sulfures de phosphinine et réactivité.

Pour cette étude, nous avons travaillé avec les phosphinines **III-1** et **III-6** qui, par leur schéma de substitution, présentent des propriétés électroniques différentes. Les sulfures correspondants sont obtenus par chauffage à 90° pendant trois jours dans le toluène (Schéma 3-31).



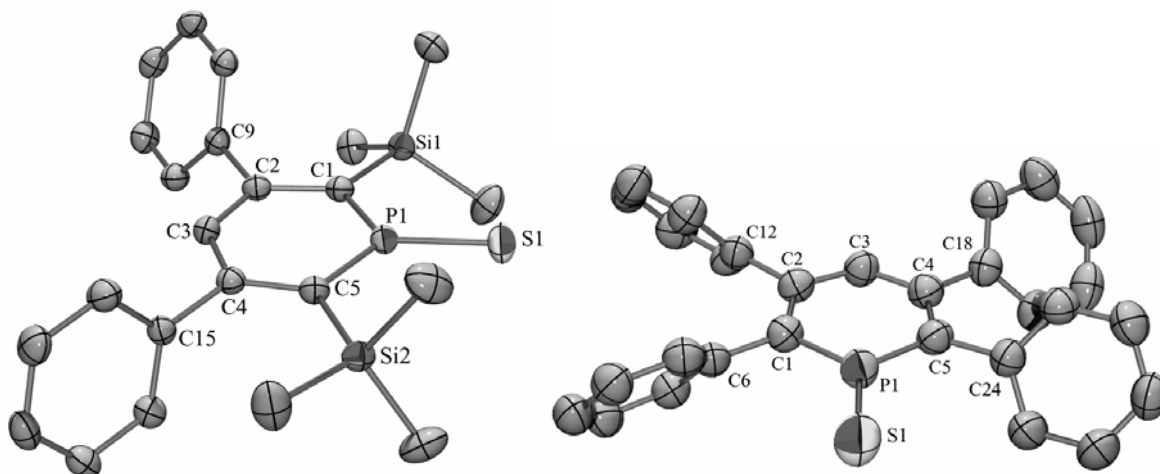
**Schéma 3-31 : Synthèse des sulfures de phosphinine **III-22** et **III-23**.**

La RMN  $^{31}\text{P}$  permet de constater la formation d'un unique produit. Les sulfures de phosphinine **III-22** et **III-23** sont isolés sous forme de poudres stables avec d'excellents rendements (97 et 94 % respectivement). Les déplacements en RMN  $^{31}\text{P}$  attestent du caractère aromatique des produits isolés (194,0 ppm pour **III-22** et 159,4 pour **III-23**). L'analyse des spectres  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  montre par ailleurs une augmentation de la densité électronique globale sur le squelette carboné du cycle.  $H_{\text{para}}$  est plus blindé dans **III-22** et **III-23** que dans les phosphinines correspondantes **III-1** et **III-6**. La même tendance est observée pour les atomes  $C_{\text{ortho}}$ ,  $C_{\text{meta}}$  et  $C_{\text{para}}$  (tableau 3-4).

Atom	<b>III-1</b>	<b>III-6</b>	<b>III-22</b>	<b>III-23</b>
$H_{\text{para}}$	7,34	7,70	6,69	7,11
$C_{\text{ortho}}$	166,5	169,6	134,9	139,2
$C_{\text{meta}}$	146,8	145,8	145,0	135,0
$C_{\text{para}}$	133,4	137,4	124,5	131,7

**Tableau 3-4 : Déplacements chimiques (en ppm) des atomes  $H_{\text{para}}$ ,  $C_{\text{ortho}}$ ,  $C_{\text{meta}}$ ,  $C_{\text{para}}$  pour les composés **III-1**, **III-6**, **III-22** et **III-23**.**

Des cristaux des composés **III-22** et **III-23** ont été analysés par rayon X (figure 3-12).



**Figure 3-12 :** Vue ORTEP des sulfures de phosphinine **III-22** (à gauche) et **III-23** (à droite).

Distances (Å) et angles (°) sélectionnés : **III-22** : P1-S1 1,9293(6), P1-C1 1,718(2), C1-C2 1,417(2), C2-C3 1,400(2); C1-P1-C5 113,48(7), P1-C1-C2 115,4(1), C1-C2-C3 124,4(1), C2-C3-C4 126,2(1), C3-C4-C5 124,7(1), C4-C5-P1 115,4(1). **III-23** : P1-S1 1,916(1), P1-C1 1,714(2), C1-C2 1,420(3), C2-C3 1,393(3); C1-P1-C5 110,3(1), P1-C1-C2 118,4(2), C1-C2-C3 122,4(2), C2-C3-C4 127,7(2), C3-C4-C5 122,4(2), C4-C5-P1 118,5(2).

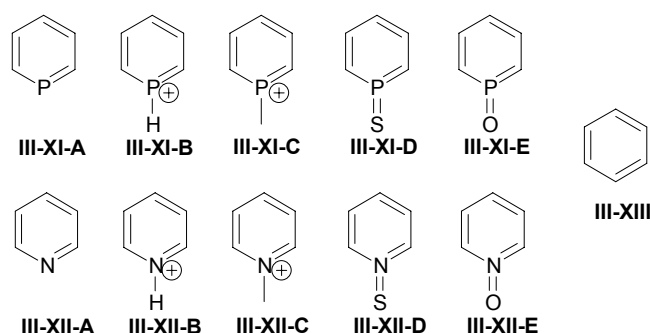
Les valeurs des distances P=S sont de 1,9293(6) et 1,916(1) Å pour **III-22** et **III-23** respectivement. Cette liaison est légèrement plus longue dans le premier cas, probablement à cause de l'encombrement stérique dû aux groupements TMS. Ces valeurs sont proches de la distance correspondante dans le sulfure de phosphaaalcène Mes-P(S)=C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1,925(4) Å).<sup>[122]</sup> Ces doubles liaisons phosphore sp<sup>2</sup>-soufre, sont par ailleurs plus courtes que les liaisons phosphore sp<sup>3</sup>-soufre (1,952 Å pour S=PPh<sub>3</sub><sup>[123]</sup>).<sup>[123]</sup> Les sommes des angles autour du phosphore sont respectivement de 359,99° et de 359,92° pour **III-22** et **III-23**: ces molécules sont planes. Les distances CC dans le noyau sont légèrement plus longues que dans la phosphinine neutre mais restent caractéristiques d'un composé aromatique puisqu'elles sont intermédiaires entre des liaisons simples et doubles. La distance P1-C1 et l'angle C1-P1-C5 fournissent des indications précieuses sur l'état d'hybridation du phosphore (voir I-B-3). Dans les sulfures de phosphinines **III-22** et **III-23**, comme dans le cas du cation phosphininium **III-18**, on observe une augmentation de l'angle C1-P1-C5 ainsi qu'un raccourcissement des liaisons P1-C1 par rapport à la phosphinine correspondante (tableau 3-5). Ceci s'explique par la réhybridation de l'atome de phosphore lorsque que l'on passe de la phosphinine aux composés substitués au phosphore. Toutefois ce phénomène n'est pas aussi spectaculaire que dans le cas du phosphininium. Cet aspect fera l'objet d'une analyse dans l'étude théorique qui suit.

Distance (Å) ou angle (°)	<b>III-1</b>	<b>III-8</b>	<b>III-22</b>
P1-C1	1,744(1)	1,697(2)	1,718(2)
C1-P1-C5	106,27(6)	117,7(1)	113,48(7)

**Tableau 3-5 :** Comparaison des distances P1-C1 et des angles C1-P1-C5 dans les structure RX de la phosphinine **III-1**, du cation phosphininium **III-8** et du sulfure de phosphinine **III-22**.

4) Etude théorique de l'état d'hybridation du phosphore et de l'aromaticité dans les cations phosphininium et les sulfures de phosphinines.

Nous avons réalisé une étude théorique de ces molécules : les molécules modèles choisies sont présentées dans le schéma 3-32 : la phosphinine parente **III-XI-A**, des phosphininiums  $H^+$  **III-XI-B** et  $CH_3^+$  **III-XI-C**, le sulfure **III-XI-D** et l'oxyde **III-XI-E** parents. Par ailleurs les analogues de la pyridine serviront de points de comparaison. Les calculs ont été réalisés avec la fonctionnelle de la densité B3LYP, munie de la base : 6-311+G(d,p). <sup>[124]</sup>



**Schéma 3-32 : Molécules modèles pour les calculs théoriques**

Les géométries optimisées se sont révélées proches des structures expérimentales auxquelles elles pouvaient être comparées (**III-XI-A** avec la phosphinine **III-1**, **III-XI-C** avec **III-18** et **III-XI-D** avec **III-23**). Les effets d'élongation des liaisons P-C et d'ouverture de l'angle interne C-P-C sont bien reproduits comme on peut le voir dans le tableau 3-6. On peut donc classer les molécules suivantes en terme d'hybridation du phosphore (I-B-3), de la meilleure à la moins bonne (c'est-à-dire de la plus proche du  $sp^2$  parfait à la moins proche) : **III-XI-B** > **III-XI-C** > **III-XI-E** > **III-XI-D** > **III-XI-A**. La relation d'ordre {**III-I-B** > **III-I-A**} avait par ailleurs déjà été observée par Lohr *et al.* au niveau de théorie HF/4-31G. <sup>[125]</sup> On remarque que dans le cas des dérivés de la pyridine, un tel classement n'est pas possible, dans la mesure où un élargissement de l'angle n'est pas corrélé à une diminution de la distance NC (comparaison de **III-XII-A** et **III-XII-B** notamment). On remarque également que l'amplitude des modifications est vraiment plus faible pour la pyridine (l'amplitude des valeurs des angles par exemple passe de 5,8° pour N à 12,2° pour P). L'azote ne subit pas le même phénomène de réhybridation que le phosphore.

	Distance P-C (Å)	Angle C-P-C (°)		Distance P-C (Å)	Angle C-P-C (°)
<b>III-XI-A</b>	1,743	100,02	<b>III-XII-A</b>	1,337	117,39
<b>III-XI-B</b>	1,697	112,21	<b>III-XII-B</b>	1,351	123,21
<b>III-XI-C</b>	1,698	110,67	<b>III-XII-C</b>	1,353	120,71
<b>III-XI-D</b>	1,719	106,11	<b>III-XII-D</b>	1,365	118,30
<b>III-XI-E</b>	1,708	107,44	<b>III-XII-E</b>	1,372	118,53

**Tableau 3-6 : Quelques données structurales sur les molécules calculées.**

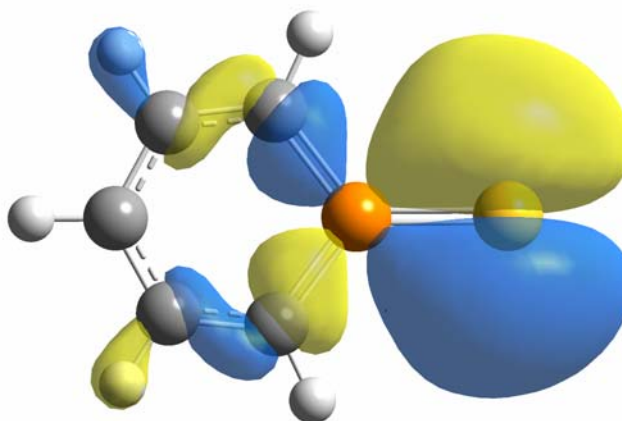


Une étude NBO<sup>[54]</sup> complète cette analyse. Nous avons rassemblé dans le tableau 3-7 les pourcentages d'orbitales s et p de l'atome de phosphore impliquées dans les liaisons PC, d'une part, et la paire libre ou les liaisons P-R (R=S, O, CH<sub>3</sub><sup>+</sup> ou paire libre (PL)), d'autre part.

Liaison	Orbitale du phosphore	<b>III-XI-A</b> (R=PL)	<b>III-XI-C</b> (R=CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )	<b>III-XI-D</b> (R=S)	<b>III-XI-E</b> (R=O)
P-R	s	62,30 %	33,22 %	34,99 %	33,01 %
	p	37,65 %	66,36 %	64,36 %	65,93 %
P-C	s	19,42 %	33,30 %	32,41 %	33,46 %
	p	79,87 %	66,21 %	66,97 %	65,76 %

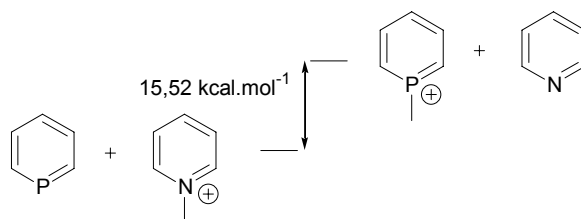
**Tableau 3-7 :** Pourcentages d'orbitales s et p de l'atome de phosphore impliqué des les liaisons PC et la paire libre ou les liaisons P-R.

Ces données montrent de façon claire que si, dans le cas de la phosphinine, l'hybridation sp<sup>2</sup> du phosphore est incomplète,<sup>[126]</sup> l'atome de phosphore lorsqu'il est  $\sigma^3$  (de valence 3 comme dans le phosphininium ou le sulfure) adopte cette hybridation, bien qu'il soit dans un cycle. Ceci est intéressant car il a longtemps été supposé que ces molécules resteraient inaccessibles du fait de l'incapacité du phosphore à se réhybrider.<sup>[101, 120, 121]</sup> Pour les modèles de phosphininium, de sulfure et d'oxyde de phosphinine, l'hybridation est parfaitement sp<sup>2</sup>. Ce résultat semble en contradiction avec le fait que la géométrie des sulfures de phosphinine, calculés ou expérimentaux, montrent que l'hybridation ne devrait pas être aussi parfaite pour ces derniers que pour le cation phosphininium (cf tableau 3-5). Il semble donc que l'état d'hybridation de l'atome de phosphore soit imposé par son schéma de substitution :  $\sigma^2$ , il dispose d'une paire libre et peut être mal hybridé,  $\sigma^3$ , les trois liaisons imposent une hybridation parfaite. Les contraintes géométriques requises par ailleurs (stériques, électroniques) ne changent pas cet état de fait. Dans le cas du sulfure de phosphinine **III-XI-D**, son orbitale HO- 1 est constituée en grande partie de la liante  $\pi$  S=P dans le plan du cycle. Figure 3-13 on constate qu'elle est antiliante avec les atomes de carbone en  $\alpha$ . Cette interaction déstabilisante justifie donc l'angle C-P-C plus fermé et les distances PC plus longues dans le cas du sulfure que du phosphininium.



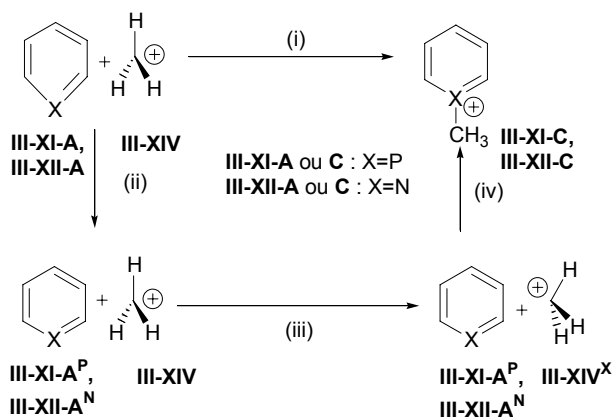
**Figure 3-13 :** Représentation de la HO-1 (isocontours = 0,03) de **III-XI-D**.

Nous proposons par ailleurs un modèle pour quantifier la difficulté que le phosphore a à se réhybrider par rapport à l'azote.



**Schéma 3-33 :** Différence d'énergie entre les systèmes  $\{\text{III-XI-A} + \text{III-XII-C}\}$  et  $\{\text{III-XII-A} + \text{III-XI-C}\}$

Soient deux systèmes (schéma 3-33) : le premier contient la phosphinine **III-XI-A** et le cation 1-CH<sub>3</sub>-pyridinium **III-XII-C**, le seconde la pyridine **III-XII-A** et le cation 1-CH<sub>3</sub>-phosphininium **III-XI-C**. Le premier système est plus stable que le second de 15,52 kcal.mol<sup>-1</sup>. Pour comprendre d'où venait cette différence, un cycle thermodynamique a été calculé (schéma 3-34). Le cation méthyle **III-XIV** a été optimisé dans sa géométrie libre puis son énergie a été évaluée dans la géométrie que ce fragment adopte dans les cations phosphininium **III-XI-C** et pyridinium **III-XII-C**. On note les cations méthyles obtenus dans ces cas **III-XIV<sup>P</sup>** et **III-XIV<sup>N</sup>** respectivement. Par ailleurs, l'énergie des hétérocycles phosphinine **III-XI-A** et pyridine **III-XII-A** a été calculée dans la géométrie des cations phosphininium et pyridinium méthylés correspondants. Ils sont notés **III-XI-A<sup>P</sup>** et **III-XII-A<sup>N</sup>**. L'énergie de la réaction de méthylation des hétérocycles (i) est donc décomposée en déformation endothermique du cycle (ii), déformation endothermique de CH<sub>3</sub><sup>+</sup> (iii) et la formation exothermique de la liaison X-C (X=N,P) (iv) (tableau 3-8). La réaction globale (i) est moins coûteuse en énergie dans le cas de l'azote du fait de la déformation du cycle plus aisée parce que moins importante (6,11 kcal.mol<sup>-1</sup>) et d'une liaison X-CH<sub>3</sub> plus forte (9,10 kcal.mol<sup>-1</sup>) pour la pyridine par rapport à la phosphinine : le phosphininium est comparativement moins stable que le pyridinium à cause du problème de la réhybridation de l'hétéroatome, mais aussi à cause d'une liaison X-CH<sub>3</sub> moins forte.

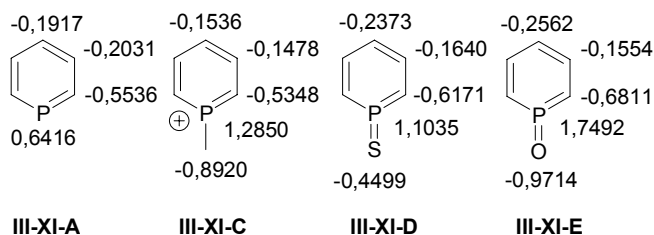


**Schéma 3-34 :** Cycle thermodynamique pour la réaction de la phosphinine avec le cation méthyle **III-XIV**.

X	(i)	(ii)	(iii)	(iv)
P	-111,042	7,640	28,045	-146,727
N	-126,566	1,532	27,730	-155,828

**Tableau 3-8 :** Valeurs des  $\Delta H$  (kcal.mol<sup>-1</sup>) des réactions dans le cycle thermodynamique.

Une analyse des charges NBO<sup>[54]</sup> dans ces molécules donne également quelques informations (schéma 3-35). De façon prévisible, le phosphore porte une charge positive très importante dans le cation phosphininium (1,285 comparée à 0,642 pour la phosphinine). Dans le cas du soufre, on constate également une augmentation significative de la charge au phosphore (1,104). Mais dans la mesure où la charge globale de la molécule ici n'est pas modifiée, ceci se fait conjointement à une augmentation significative de la charge négative sur le squelette carboné du cycle. Il est intéressant de remarquer également que la charge au phosphore dans la molécule d'oxyde de phosphinine est considérable (1,749). Ceci peut sans doute expliquer la difficulté à isoler ce composé certainement extrêmement réactif. <sup>[110]</sup>

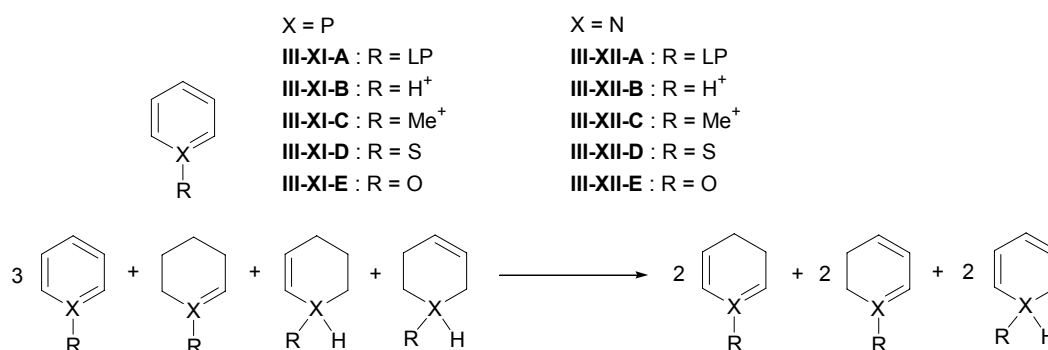


**Schéma 3-35 :** Charge NBO sur les molécules modèles **III-XI-Y** (Y=A,C-E)

Pour mieux appréhender le caractère aromatique de ces composés, plusieurs critères existent (I-B-4). Le premier que nous avons choisi est un critère énergétique : l'énergie de stabilisation aromatique (ASE en anglais). L'exercice revient à trouver "un modèle de référence dont l'énergie ne diffère de celle de la structure cyclique que par la composante qui correspond à la délocalisation en question". <sup>[127]</sup> Le système le plus simple que l'on puisse trouver pour le benzène est le suivant :

$$ASE = \Delta H (\text{benzene}) - 6E(\text{C-H}) - 3E(\text{C-C}) - 3E(\text{C=C})$$

L'équation utilisée ici est présentée schéma 3-36. Elle est dérivée de l'équation homodesmique utilisée par Nyulaszi *et al.* pour la phosphinine, <sup>[128]</sup> car elle prend en compte les contraintes liées au cycle. <sup>[129]</sup> Chaque composé de l'équation est optimisé (6-311+G(d,p)). La différence d'énergie entre les deux membres correspond à trois fois l'énergie apportée par l'aromaticité du système (ici la correction ZPE est prise en compte).



**Schéma 3-36** : Equation utilisée pour le calcul de l'énergie de stabilisation aromatique.

Par ailleurs, un autre critère d'aromaticité très utilisé a été évalué : le NICS (Nuclear Independent Chemical Shift). Mis en évidence par Schleyer et al.,<sup>[130]</sup> il s'agit d'un critère magnétique qui tient compte du fait qu'un composé aromatique possède un courant de cycle. On peut évaluer cet effet en calculant au niveau RHF/6-311+G\*\* le blindage magnétique d'un atome fictif placé sur l'axe médiateur du noyau. Couramment on choisit un atome situé 1 Å au-dessus de ce plan pour s'affranchir des effets  $\sigma$ . Plus la valeur obtenue (négative) est basse, plus le composé est aromatique. Un résultat positif traduit une antiaromaticité, tandis qu'un résultat nul montre une non-aromaticité. Les résultats de ces calculs sont présentés dans le tableau 3-9. Ils sont comparés au benzène **III-XIII**.

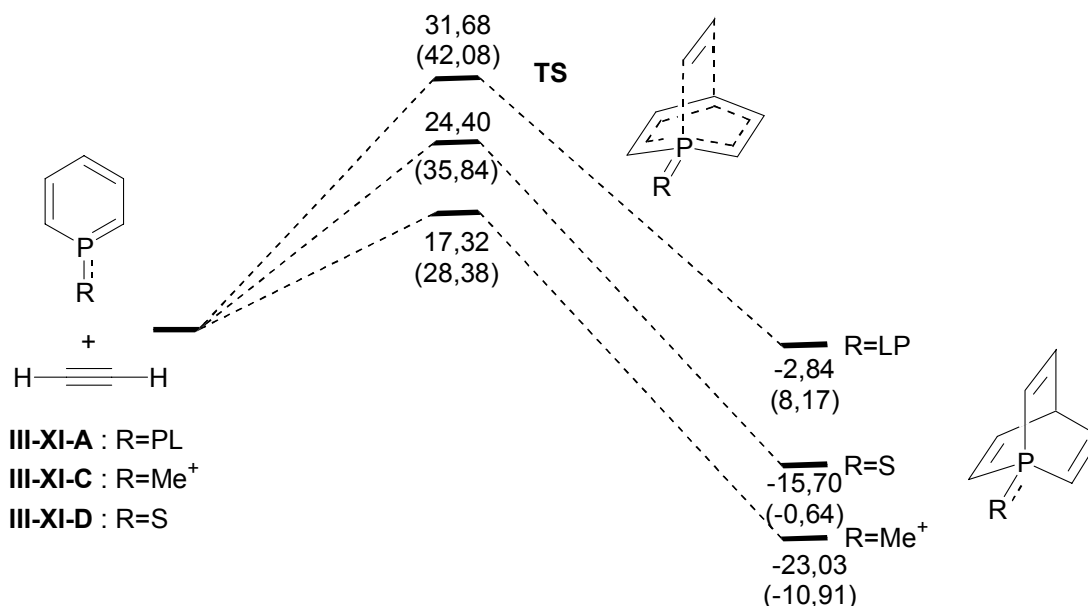
Molécule	<b>III-XI-A</b>	<b>III-XI-B</b>	<b>III-XI-C</b>	<b>III-XI-D</b>	<b>III-XI-E</b>	<b>III-XII-A</b>	<b>III-XII-B</b>	<b>III-XII-C</b>	<b>III-XIII</b>
ASE (kcal, mol <sup>-1</sup> )	28,09	26,5	27,87	29,22	29,42	29,55	32,29	31,29	34,20
NICS (1 Å)	-10,78	-11,61	-11,47	-9,87	-10,04	-11,13	-10,72	-10,74	-11,3 <sup>[131]</sup>

**Tableau 3-9** : Comparaison des critères d'aromaticité pour les molécules calculées (Schéma 3-32).

Ces valeurs révèlent que toutes ces molécules sont globalement aromatiques. A titre de comparaison, on citera la valeur de NICS obtenue pour une (1,1)-dihydro- $\lambda^5$ -phosphinine : -3,4.<sup>[132]</sup> Dans ce cas, la molécule est considérée comme un ylure, et donc comme peu aromatique. Toutefois les tendances observées sont contradictoires : si l'on s'en tient au critère énergétique, la perturbation de la pyridine par H<sup>+</sup> ou par Me<sup>+</sup> semble renforcer le caractère aromatique du cycle, alors que le NICS prédit le contraire. Dans le cas des molécules phosphorées, l'ASE prévoit un phosphinium moins aromatique que la phosphinine, en contradiction avec le NICS. Les évolutions prévues par le NICS et par l'ASE sont en partie opposées. Nous n'avons toutefois pas trouvé d'explication satisfaisante à ce constat, la littérature restant muette sur ce type de problématique. Il est bon de souligner toutefois que les différences d'aromaticité entre tous ces hétérocycles sont très faibles. Dans tous les cas, on constate que l'hétérocycle substitué par Me<sup>+</sup> possède une aromaticité intermédiaire entre celle de l'équivalent protoné et celle de la molécule non-substituée.

5) Etude théorique de la réactivité en tant que diène de Diels Alder des cations phosphininium et des sulfures de phosphinines.

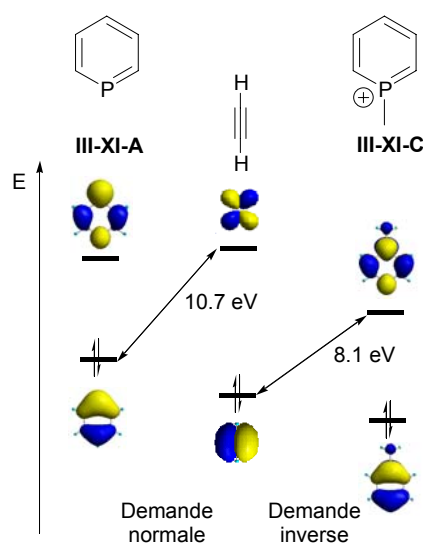
La meilleure réactivité dans les réactions de Diels-Alder des cations phosphininium et des sulfures de phosphinine par rapport aux phosphinines de départ peut paraître en première approximation étrange. La mauvaise réactivité des phosphinines a souvent été attribuée à l'excellente aromaticité de ce cycle qui empêche la localisation des doubles liaisons. Or les calculs montrent que l'aromaticité est bonne dans toutes les molécules qui nous occupent ici : l'équivalence {bonne aromaticité}  $\Leftrightarrow$  {mauvaise activité pour les Diels-Alder} est évidemment simpliste et fausse. En effet cette réactivité est dirigée par l'énergie des orbitales mises en jeu et par leur forme, ce qui n'a pas nécessairement de rapport direct avec l'aromaticité. Pour tenter de mieux comprendre cet aspect, le chemin réactionnel d'une cycloaddition [4+2] a été modélisé pour nos trois molécules **III-XI-A**, **III-XI-C**, **III-XI-D** mises en présence d'acétylène (schéma 3-37).



**Schéma 3-37 :** Modélisation du chemin réactionnel pour la cycloaddition [4+2] de l'acétylène sur les molécules modèles **III-XI-A**, **III-XI-C** et **III-XI-D**. Les valeurs des  $\Delta H$  sont en  $\text{kcal.mol}^{-1}$ , les valeurs des  $\Delta G$  étant données entre parenthèses.

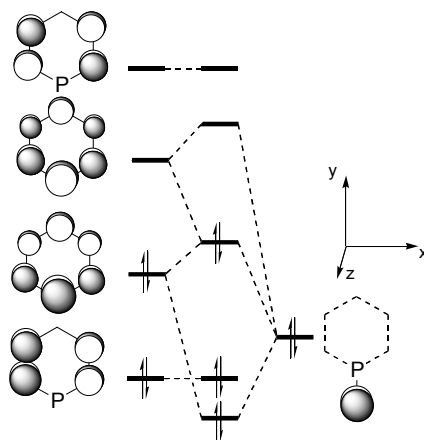
Les valeurs des énergies des réactifs ont été arbitrairement placées à 0. Les énergies des états de transition (TS) et des produits sont relatives aux énergies des produits de départ. On constate que tant cinétiquement que thermodynamiquement la réaction est favorisée pour le cation phosphininium, qu'elle est moyennement favorisée pour le sulfure, qu'elle est difficile pour la phosphinine. On remarquera que si l'on considère les valeurs des  $\Delta G$ , la réaction avec la phosphinine devrait même être impossible. On sait toutefois que les valeurs des  $\Delta G$  doivent être manipulées avec précaution, les facteurs entropiques en phase gazeuse et en solution étant souvent très différents.<sup>[133-135]</sup> Tout ceci reproduit parfaitement les constatations expérimentales (phosphinine réagissant à haute température avec des alcynes activés, sulfures réagissant à haute température avec des alcynes non activés, phosphininium réagissant à température ambiante avec des alcynes non activés).

Ces conclusions ont été rationalisées par une analyse orbitale au niveau MP2/6-311+G(d,p) à partir des géométries B3LYP (schéma 3-38). Dans le cas du phosphininium, l'introduction du fragment méthyle<sup>+</sup>, de symétrie sphérique, ne modifie pas la forme des orbitales frontières de l'hétérocycle, de symétrie  $\pi$ . En revanche, l'apport de la charge positive à la molécule cause une contraction de toutes orbitales et donc un abaissement de leur énergie. **III-XI-A** agit comme diène riche et donc par sa HO lorsqu'il réagit avec l'acétylène. En revanche, c'est la BV du phosphininium devenue suffisamment basse en énergie qui réagit avec la HO de l'acétylène. Cette inversion de la demande est conjointe à une diminution de l'écart entre les OM qui interagissent : la réaction est facilitée dans le cas du cation.



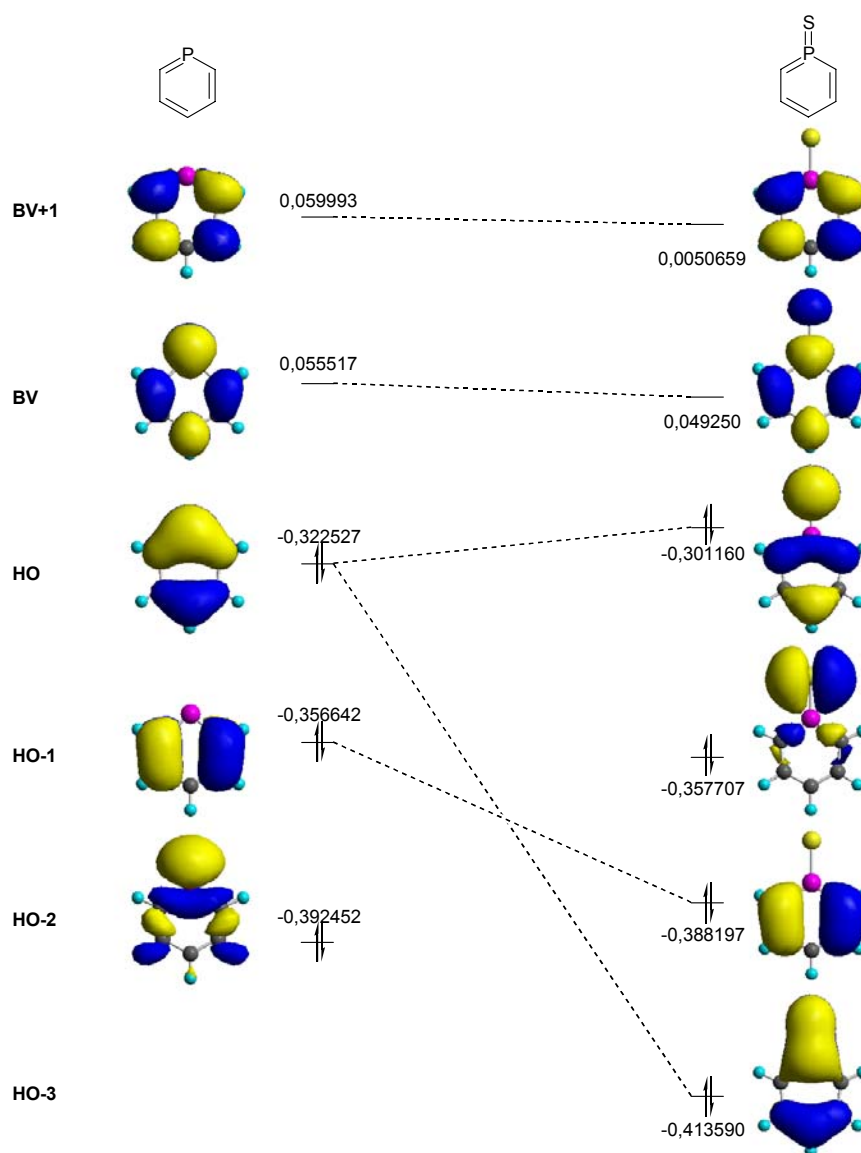
**Schéma 3-38** : Forme et niveau des orbitales frontières de la phosphinine **III-XI-A**, du phosphininium **III-XI-C** et de l'acétylène.

Dans le cas du sulfure de phosphinine, un petit diagramme de perturbations permet de rationaliser l'effet du soufre sur les orbitales  $\pi$  de la phosphinine (schéma 3-39). Pour des raisons de symétrie, l'orbitale  $3p_z$  du soufre interagit avec la HO et la BV de la phosphinine.



**Schéma 3-39** : Diagramme de perturbations mettant en jeu le fragment phosphinine d'une part et soufre de l'autre.

Cette interaction à trois orbitales entraîne l'élévation à la fois de la HO et de la BV. Une analyse orbitale (schéma 3-40) réalisée sur la phosphinine et le sulfure de phosphinine montre que si la BV est très légèrement stabilisée, la HO est bien déstabilisée de 3,5 eV (13,4 kcal.mol<sup>-1</sup>). Ce schéma montre que la paire libre du soufre seule est vraisemblablement assez basse en énergie et interagit peu avec la BV de la phosphinine. Le sulfure de phosphinine, disposant ainsi d'une HO plus haute, peut réagir avec les diénophiles pauvres en demande normale pour donner des sulfures de phosphabarrelènes et les diènes riches en demande inverse. Ce résultat est conforme aux données expérimentales reportées dans la littérature. [102, 103]

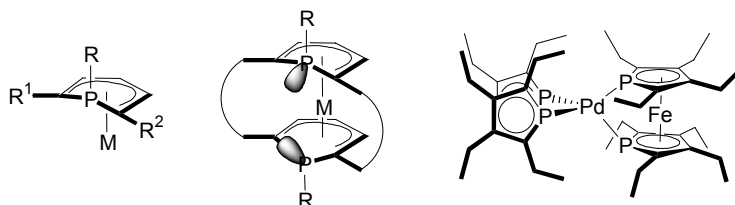


**Schéma 3-40** : Analyse orbitale de la phosphinine parente (**III-XI-A**) et du sulfure de phosphinine (**III-XI-D**). Les énergies des orbitales sont données en Hartree.

## F. Conclusions et perspectives

Pour conclure ce chapitre nous rappellerons les résultats obtenus : la première caractérisation complète d'anion de phosphinine a été réalisée et étayée par une étude théorique. Elle a permis de mettre en évidence le caractère bifonctionnel de ces ligands, qui disposent d'un système  $\pi$  anionique ou de la paire libre du phosphore pour se coordonner. Cette étude nous a conduits à la chimie de coordination de ces anions avec des métaux de transition. Des complexes  $\eta^5$  de Rh(I) ont été synthétisés et se sont révélés très actifs en hydroformylation des oléfines, notamment sur des substrats hautement substitués sur lesquels la réaction est difficile. Puis les premiers complexes  $\eta^2$  de ces anions ont été étudiés avec du Pd(II) et du Pt(II). Un phénomène dynamique observé dans ce composé a donné lieu à une étude théorique. Enfin, la voie anionique a ouvert l'accès aux premiers cations phosphininiums entièrement caractérisés. Ces molécules sont fortement aromatiques mais réagissent à température ambiante comme diène dans des cycloadditions [4+2]. Elles démontrent que les deux propriétés {aromaticité} et {réactivité de Diels Alder} sont parfaitement compatibles. Enfin des sulfures de phosphinine ont été synthétisés. Leurs propriétés permettent une comparaison avec le cation phosphininium, puisque leur réactivité en tant que diène ou diénophile dans des réactions de Diels-Alder est également attestée. Une étude théorique complète rationalise à la fois cette réactivité, mais aussi les problèmes de réhybridation du phosphore dans ces molécules.

En guise de perspective, nous pouvons envisager ici d'utiliser les anions de phosphinine pour accéder à de nouveaux types de complexes chiraux par exemple. En effet, en utilisant des phosphinines dissymétriques, on peut tirer partie de la chiralité planaire des complexes  $\pi$  obtenus.

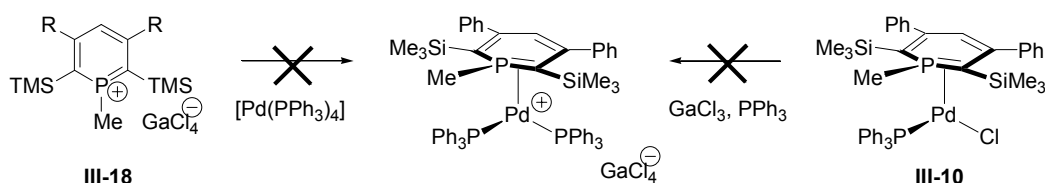


**Schéma 3-41** : Complexes  $\eta^5$  d'anions de phosphinine dissymétrique ou de dianions de macrocycle de phosphinine. A droite, complexes de diphosphaferrocène synthétisés par Sava et al..<sup>[81, 136]</sup>

Il serait possible également d'utiliser des macrocycles de phosphinine, comme le calix-2, présenté dans le chapitre II comme précurseurs de dianions qui pourrait alors former un complexe sandwich. Utiliser alors un précurseur de fer(II) permettrait de synthétiser des analogues des complexes de Märkl *et al.*<sup>[23]</sup> Dans ces complexes les paires libres du phosphore pointent dans la même région de l'espace : pourquoi ne pas coordonner alors un métal noble et faire de la catalyse ? La structure d'un tel complexe rappelle les complexes de palladium de diphosphaferrocène synthétisés au laboratoire il y a quelques années.<sup>[81, 136]</sup> Ces complexes se sont avérés extrêmement actifs en catalyse de couplage de Suzuki avec un TON de  $7,7 \cdot 10^5$ . Par ailleurs d'autres types de catalyse pourraient être testés à partir des complexes synthétisés dans ce chapitre : les complexes  $\eta^5$  pourraient être exploités pour catalyser l'hydroformylation des alcynes, qui est encore à ce jour une gageure.<sup>[73, 74, 137, 138]</sup> Les complexes  $\eta^2$  de

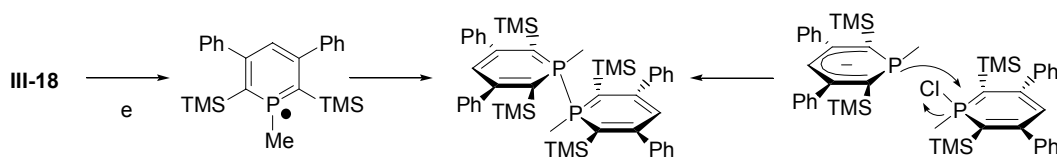


Pd et de Pt sont également très intéressants car leur stabilité et leur fluxionnalité pourraient être habilement exploitées dans un cycle catalytique, par exemple pour l'hydrosilylation des alcynes.<sup>[139]</sup> Par ailleurs, la chimie de coordination de cation phosphinium nous semble digne d'intérêt. En effet, nous avons tenté de l'opposer à un précurseur de palladium(II) pour accéder à des complexes cationiques de type  $\eta^2$ , mais la synthèse a échoué, vraisemblablement du fait de la présence du contre anion tétrachlorogallure. De même nous avons essayé d'abstraire le chlorure à partir du complexe **III-10**, mais avec le même insuccès. Il pourrait alors être pertinent de tenter un échange de contre ion, pour un anion plus neutre ( $\text{TfO}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{BPh}_4^-$ ...) pour utiliser le sel résultant comme ligand  $\eta^2$ .



**Schéma 3-42 :** Synthèse envisagée de complexe  $\eta^2$  à partir du phosphinium.

Enfin, le cation phosphinium mérite une étude RPE. On peut en effet attendre du radical neutre issu de sa monoréduction qu'il soit relativement stable en solution. La LUMO de ce composé ayant un coefficient important sur le phosphore, on peut imaginer que ce composé pourrait dimériser pour former la première  $(1,1')\text{-}\lambda^5$ -biphosphinine. On peut s'interroger à cet égard sur la possibilité d'atteindre le même objectif par une attaque nucléophile de l'anion de phosphinine sur une  $\lambda^5$ -halogéno-phosphinine.



**Schéma 3-43 :** Synthèse d'une  $(1,1')\text{-}\lambda^5$ -biphosphinine.

Une telle molécule présenterait bien plus qu'un intérêt théorique. L'insertion de métaux(0) (Pd, Pt...) dans cette liaison P-P certainement fragile offrirait l'accès à de nouveaux complexes.

## G. Références bibliographiques

- [1] N. Mézailles, F. Mathey, P. Le Floch, in *Prog. Inorg. Chem.*, Vol. 49, John Wiley and Sons, New York, **2001**, p. 455.
- [2] P. Le Floch, in *Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry: The Rise of a New Domain* (Ed.: F. Mathey), Pergamon, Palaiseau, **2001**, pp. 485-533.
- [3] P. Le Floch, F. Mathey, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 180, 771-791.
- [4] M. Doux, A. Moores, N. Mézailles, L. Ricard, Y. Jean, P. Le Floch, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 2407-2415.
- [5] C. Elschenbroich, S. Voss, O. Schiemann, A. Lippek, K. Harms, *Organometallics* **1998**, 17, 4417-4424.
- [6] C. Elschenbroich, M. Nowotny, J. Kroker, A. Behrendt, W. Massa, S. Wocadlo, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 459, 157-167.

- [7] C. Elschenbroich, M. Nowotny, A. Behrendt, K. Harms, S. Wocadlo, J. Pebler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6217-6219.
- [8] B. Breit, R. Winde, K. Harms, *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 1* **1997**, 2681-2682.
- [9] M. Shiotsuka, T. Tanamachi, Y. Matsuda, *Chem. Lett.* **1995**, 531-532.
- [10] P. L. Arnold, F. G. N. Cloke, K. Khan, P. Scott, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *528*, 77-81.
- [11] C. Elschenbroich, F. Bar, E. Bilger, D. Mahrwald, M. Nowotny, B. Metz, *Organometallics* **1993**, *12*, 3373-3378.
- [12] C. Elschenbroich, M. Nowotny, B. Metz, W. Massa, J. Graulich, K. Biehler, W. Sauer, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1991**, *30*, 547-550.
- [13] J. Fischer, A. de Cian, F. Nief, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1979**, *35*, 1686.
- [14] F. Nief, C. Charrier, F. Mathey, M. Simalty, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *187*, 277-285.
- [15] F. Nief, J. Fischer, *Organometallics* **1986**, *5*, 877-883.
- [16] D. Bohm, H. Geiger, F. Knoch, F. Kremer, S. Kummer, P. Le Floch, F. Mathey, U. Schmidt, U. Zenneck, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1996**, *110*, 173-176.
- [17] F. Knoch, F. Kremer, U. Schmidt, U. Zenneck, P. Le Floch, F. Mathey, *Organometallics* **1996**, *15*, 2713-2719.
- [18] B. Breit, R. Winde, T. Mackewitz, R. Paciello, K. Harms, *Chem.-Eur. J.* **2001**, *7*, 3106-3121.
- [19] P. Le Floch, F. Knoch, F. Kremer, F. Mathey, J. Scholz, W. Scholz, K. H. Thiele, U. Zenneck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 119-126.
- [20] P. Le Floch, D. Carmichael, F. Mathey, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1993**, *77*, 255.
- [21] G. Märkl, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **1966**, *5*, 846-8.
- [22] G. Märkl, F. Lieb, A. Merz, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1967**, *6*, 87-88.
- [23] G. Märkl, C. Martin, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1974**, *13*, 408-409.
- [24] G. Märkl, A. Merz, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 3611-3614.
- [25] G. Märkl, A. Merz, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1215-1218.
- [26] A. J. Ashe, T. W. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7861-7862.
- [27] A. J. I. Ashe, T. W. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 407-410.
- [28] G. Märkl, C. Martin, W. Weber, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 1207-1210.
- [29] K. Dimroth, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 58-64.
- [30] T. Dave, S. Berger, E. Bilger, H. Kaletsch, J. Pebler, J. Knecht, K. Dimroth, *Organometallics* **1985**, *4*, 1565-1572.
- [31] G. Baum, W. Massa, *Organometallics* **1985**, *4*, 1572-1574.
- [32] H. Lehmkuhl, R. Paul, C. Kruger, Y. H. Tsay, R. Benn, R. Mynott, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1147-1161.
- [33] M. Doux, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, N. Mézailles, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 687-698.
- [34] K. Dimroth, H. Kaletsch, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *247*, 271-285.
- [35] T. Debaerdemaeker, *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Commun.* **1979**, *35*, 1686-1689.
- [36] T. Debaerdemaeker, **1982**, *11*, 1209-1214.
- [37] K. Dimroth, H. Kaletsch, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1981**, *20*, 871-872.
- [38] K. Dimroth, S. Berger, H. Kaletsch, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1981**, *10*, 295-304.
- [39] K. Dimroth, M. Luckoff, *Chem. Ber.-Recl.* **1980**, *113*, 3313-3317.
- [40] E. Deschamps, F. Mathey, C. Knobler, Y. Jeannin, *Organometallics* **1984**, *3*, 1144-1150.
- [41] M. Doux, *Thèse de l'Ecole Polytechnique*, Palaiseau, **2005**.
- [42] M. Doux, N. Mézailles, L. Ricard, P. Le Floch, *Organometallics* **2003**, *22*, 4624-4626.
- [43] M. Doux, L. Ricard, P. Le Floch, N. Mézailles, *Dalton Trans.* **2004**, 2593-2600.
- [44] M. Doux, C. Bouet, N. Mézailles, L. Ricard, P. Le Floch, *Organometallics* **2002**, *21*, 2785-2788.
- [45] M. Doux, N. Mézailles, M. Melaimi, L. Ricard, P. Le Floch, *Chem. Commun.* **2002**, 1566-1567.
- [46] M. Doux, N. Mézailles, L. Ricard, P. Le Floch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3878-3894.
- [47] A. Moores, L. Ricard, P. Le Floch, N. Mézailles, *Organometallics* **2003**, *22*, 1960-1966.
- [48] N. Avarvari, P. Le Floch, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11978-11979.
- [49] N. Avarvari, P. Le Floch, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **1997**, *16*, 4089-4098.
- [50] C. Charrier, H. Bonnard, F. Mathey, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2376-2379.
- [51] F. Baier, Z. Fei, H. Gornitzka, A. Murso, S. Neufeld, M. Pfeiffer, I. Rüdenauer, A. Steiner, T. Stey, D. Stalke, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *661*, 111-127.
- [52] L. Mahalakshmi, D. Stalke, in *Structure and Bonding-Group 13 Elements, Vol. 103* (Eds.: D. A. Atwood, H. W. Roesky), Springer-Verlag, Heidelberg, **2002**, pp. 85-115.
- [53] M. Pfeiffer, A. Murso, L. Mahalakshmi, D. Moigno, W. Kiefer, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3222-3234.

- [54] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899-926.
- [55] A. Moores, N. Mézailles, L. Ricard, P. Le Floch, *Organometallics* **2005**, *24*, 508-513.
- [56] S. Scott, *Act. Chim. Can.* **1999**, *7*, 16-18.
- [57] B. Breit, W. Seiche, *Synthesis* **2001**, 1-36.
- [58] D. Astruc, *Chimie Organométallique*, EDP Sciences, Paris, **2000**.
- [59] P. W. N. M. van Leeuwen, C. F. Roobeek, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *258*, 343-350.
- [60] A. van Rooy, E. N. Orij, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Organometallics* **1995**, *14*, 34-43.
- [61] J. K. Stille, H. Su, P. Brechot, G. Parrinello, L. S. Hegedus, *Organometallics* **1991**, *10*, 1183-1189.
- [62] G. Parrinello, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7122-7127.
- [63] W. F. Gresham, R. E. Brooks, (DuPont de Nemours&Co), US, **1950**.
- [64] F. Goettmann, C. Boissière, D. Grosso, F. Mercier, P. Le Floch, C. Sanchez, *Chem. Eur. J.* **2005**, Soumis.
- [65] M. Poyatos, P. Uriz, J. A. Mata, C. Claver, E. Fernandez, E. Peris, *Organometallics* **2003**, *22*, 440-444.
- [66] B. Breit, E. Fuchs, *Chem. Commun.* **2004**, 694-695.
- [67] R. Lazzaroni, A. Raffaelli, R. Settambolo, S. Bertozzi, G. Vitulli, *J. Mol. Cat.* **1989**, *50*, 1-9.
- [68] R. Lazzaroni, R. Settambolo, A. Caiazzo, in *Rhodium Catalyzed Hydroformylation* (Eds.: P. Van Leeuwen, C. Claver), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2000**, pp. 15-33.
- [69] I. Amer, H. Alper, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3674-3676.
- [70] H. Alper, J. Q. Zhou, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3729-3731.
- [71] K. Totland, H. Alper, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3326-3329.
- [72] C. W. Lee, H. Alper, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 499-503.
- [73] B. G. Van den Hoven, H. Alper, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3964-3968.
- [74] B. G. Van den Hoven, H. Alper, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 9640-9645.
- [75] A. Moores, N. Mézailles, L. Ricard, Y. Jean, P. le Floch, *Organometallics* **2004**, *23*, 2870-2875.
- [76] R. Choukroun, M. Bassobert, D. Gervais, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1986**, 1317-1319.
- [77] H. H. Karsch, G. Grauvogl, B. Deubelly, G. Muller, *Organometallics* **1992**, *11*, 4238-4245.
- [78] H. H. Karsch, G. Grauvogl, M. Kaweck, P. Bissinger, O. Kumberger, A. Schier, G. Muller, *Organometallics* **1994**, *13*, 610-618.
- [79] M. van der Sluis, V. Beverwijk, A. Termaten, F. Bickelhaupt, H. Kooijman, A. L. Spek, *Organometallics* **1999**, *18*, 1402-1407.
- [80] C. J. Carrano, A. H. Cowley, C. M. Nunn, M. Pakulski, S. Quashie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 170-171.
- [81] X. Sava, *Thèse de l'Ecole Polytechnique* **2000**.
- [82] A. Pidcock, R. E. Richards, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc. A -Inorg. Phys. Theo.* **1966**, 1707-1710.
- [83] J. A. Pople, *Mol. Phys.* **1958**, *1*, 216-222.
- [84] J. A. Pople, D. P. Santry, *Mol. Phys.* **1964**, *8*, 1.
- [85] F. H. Allen, A. Pidcock, Waterhou.Cr, *J. Chem. Soc. A -Inorg. Phys. Theo.* **1970**, 2087-2093.
- [86] R. Münzenberg, P. Rademacher, R. Boese, *J. Mol. Struct.* **1998**, *444*, 77-90.
- [87] L. Bem, H. C. Clark, J. A. Davies, C. A. Fyfe, R. E. Wasylshen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 438-445.
- [88] G. K. Anderson, H. C. Clark, J. A. Davies, G. Ferguson, M. Parvez, *J. Crystallo. Spectro. Res.* **1982**, *12*, 449-458.
- [89] M. H. Johansson, S. Otto, *Acta Crystallogr. Sect. C-Cryst. Struct. Commun.* **2000**, *56*, e12.
- [90] H. Günther, *NMR Spectroscopy*, Wiley, New York, **1980**.
- [91] Y. Jean, *Les orbitales moléculaires dans les complexes*, Edition de l'Ecole Polytechnique, Palaiseau, **2003**.
- [92] F. Maseras, K. Morokuma, *J. Comput. Chem.* **1995**, *16*, 1170-1179.
- [93] J. N. Harvey, K. M. Heslop, A. G. Orpen, P. G. Pringle, *Chem. Comm.* **2003**, 278-279.
- [94] A. Moores, L. Ricard, P. Le Floch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4940-4944.
- [95] E. Klingsberg, *Pyridine and its derivatives, Heterocyclic compounds, part 1 & 2*, Interscience pub. Inc., New York, **1960**.
- [96] T. N. Dave, H. Kaletsch, K. Dimroth, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1984**, *23*, 989-990.
- [97] D. G. Holah, A. N. Hughes, K. L. Knudsen, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1988**, 493-495.
- [98] S. Holand, J. M. Alcaraz, L. Ricard, F. Mathey, *Heteroatom Chem.* **1990**, *1*, 37.

- [99] H. Oehling, A. Schweig, *Phosphorus Relat. Group V Elem.* **1971**, *1*, 203-205.
- [100] R. V. Hodges, J. L. Beauchamp, A. J. Ashe, W. T. Chan, *Organometallics* **1985**, *4*, 457-461.
- [101] A. J. Ashe, *Accounts Chem. Res.* **1978**, *11*, 153-157.
- [102] J. M. Alcaraz, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 207-210.
- [103] J. M. Alcaraz, F. Mathey, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1984**, 508-509.
- [104] G. Märkl, F. Lieb, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **1968**, *7*, 733-&.
- [105] A. J. Ashe, M. D. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7596-&.
- [106] P. Le Floch, D. Carmichael, F. Mathey, *Organometallics* **1991**, *10*, 2432-2436.
- [107] P. Le Floch, D. Carmichael, L. Ricard, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 667-669.
- [108] P. Le Floch, D. Carmichael, L. Ricard, F. Mathey, A. Jutand, C. Amatore, *Organometallics* **1992**, *11*, 2475-2479.
- [109] O. Piechaczyk, M. Doux, L. Ricard, P. Le Floch, *Organometallics* **2005**, 1204-1213.
- [110] A. Hettche, K. Dimroth, *Chem. Ber.-Recl.* **1973**, *106*, 1001-1011.
- [111] A. Igau, A. Baceiredo, H. Grützmacher, H. Pritzkow, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6853-6854.
- [112] H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1991**, *30*, 709-710.
- [113] E. Niecke, D. A. Wildbrecht, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1981**, 72-73.
- [114] K. Toyota, K. Shimura, H. Takahashi, M. Yoshifuji, *Chem. Lett.* **1994**, 1927-1930.
- [115] K. Toyota, H. Takahashi, K. Shimura, M. Yoshifuji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 141-145.
- [116] M. Yoshifuji, H. Takahashi, K. Shimura, K. Toyota, K. Hirotsu, K. Okada, *Heteroatom Chem.* **1997**, *8*, 375-382.
- [117] C. C. Price, Parasara.T, Lakshmin.Tv, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1034-&.
- [118] G. Märkl, A. Merz, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 1231-&.
- [119] G. Märkl, A. Merz, H. Rausch, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2989-1992.
- [120] A. J. Ashe, M. K. Bahl, K. D. Bomben, W. T. Chan, J. K. Gimzewski, P. G. Sitton, T. D. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1764-1767.
- [121] D. J. Berger, P. P. Gaspar, J. F. Liebman, *Theochem-J. Mol. Struct.* **1995**, *338*, 51-70.
- [122] M. Caira, R. H. Neilson, W. H. Watson, P. Wisianneilson, Z. M. Xie, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1984**, 698-699.
- [123] P. W. Coddington, K. A. Kerr, *Acta Crystallogr., Sect.B:Struct.Crystallogr.Cryst.Chem.* **1978**, *34*, 3785.
- [124] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100.
- [125] L. L. Lohr, H. B. Schlegel, K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 1981-1987.
- [126] G. Frison, A. Sevin, N. Avarvari, F. Mathey, P. Le Floch, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5524-5529.
- [127] V. I. Minkin, M. N. Glukhovtsev, B. Y. Simkin, *Aromaticity and Antiaromaticity - Electronic and Structural Aspects*, Wiley, New York, **1994**.
- [128] L. Nyulaszi, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1229-1246.
- [129] P. V. Schleyer, H. Freeman, J. Jiao, B. Goldfuss, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1995**, *34*, 337-340.
- [130] P. V. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. J. Jiao, N. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317-6318.
- [131] L. Nyulaszi, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1229-1246.
- [132] Z. X. Wang, P. V. Schleyer, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 1578-1600.
- [133] J. Cooper, T. Ziegler, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6614-6622.
- [134] S. Sakaki, T. Takayama, M. Sumimoto, M. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3332-3348.
- [135] E. L. Werkema, E. Messines, L. Perrin, L. Maron, O. Eisenstein, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7781-7795.
- [136] X. Sava, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Organometallics* **2000**, *19*, 4899-4903.
- [137] B. G. Van den Hoven, B. El Ali, H. Alper, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4131-4137.
- [138] Y. Ishii, K. Miyashita, K. Kamita, M. Hidai, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6448-6449.
- [139] X. Wang, H. Chakrapani, J. W. Madine, M. A. Keyerleber, R. A. Widenhoefer, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 2778-2788.



## **Chapitre IV : Réduction d'un précurseur d'or en présence de phosphinines : première synthèse de nanoparticules d'or stabilisées par des dérivés de phosphores $sp^2$ et quelques applications.**

*“Le Sirien [...] leur parla encore avec beaucoup de bonté, quoiqu’il fût un peu fâché dans le fond du cœur de voir que les infiniment petits eussent un orgueil presque infiniment grand. Il leur promit de leur faire un beau livre de philosophie, écrit fort menu pour leur usage, et que le dans ce livre ils verraient le bout des choses. Effectivement il leur donna ce volume [...] : on le porta à Paris, à l’Académie des sciences ; mais quand le secrétaire l’eut ouvert, il ne vit rien qu’un livre tout blanc : Ah ! dit-il, je m’en étais bien douté.”*  
*Micromégas, Voltaire.*



## A. Introduction : les nanoparticules d'or, synthèse, applications et propriétés d'absorption optique. Méthodes de synthèses de substrats inorganiques de mésoporosité contrôlée

Objet de convoitise, symbole de puissance, l'or a joué un rôle considérable tout au long de l'histoire. Ses propriétés mécaniques, son inertie chimique et sa rareté en ont fait la monnaie d'échange par excellence et ce jusqu'au milieu du vingtième siècle quand les Etats-Unis mettent un terme à sa suprématie durant les accords de Bretton Woods (1944). Toutefois on connaît plus mal l'histoire de l'or colloïdal (ou or sous forme de nanoparticules), dont on sait pourtant qu'il a été découvert pendant l'Antiquité simultanément en Egypte et en Chine (IV/V<sup>ème</sup> siècle AC).<sup>[1]</sup> La coupe de Lycurgus (IV<sup>ème</sup> siècle), est un exemple fameux du savoir-faire acquis par les Romains en la matière : les nanoparticules d'or prises dans le verre du vase transmettent une lumière rouge intense.<sup>[2]</sup> Ces propriétés optiques, qui confèrent aux solutions colloïdales d'or une couleur allant du rose au violet profond en passant par le rouge rubis, ont trouvé des applications pour la production de verres colorés (comme les vitraux du Moyen Age) ou la décoration de porcelaines fines (Maissen, Sèvres).<sup>[3]</sup> En parallèle, du fait de l'influence de l'alchimie sur les esprits de l'époque, on a prêté à ces solutions appelées *aurum potabile* des propriétés curatives diverses, certains y voyant même l'élixir de vie. Parmi les grands chimistes à avoir travaillé sur de telles solutions, Faraday, notamment, a mis au point une synthèse basée sur l'utilisation du phosphore et étudié les propriétés optiques de films obtenus par simple séchage de ces solutions. Il a observé un changement de couleur de ces films par compression mécanique. Si dès le XVII<sup>ème</sup> siècle Johann Kunckels émettait l'hypothèse que les propriétés de ces objets venaient de ce qu'ils étaient "trop petits pour être vus", c'est Richard Zsigmondy qui démontrera "la nature hétérogène de l'or colloïdal" et obtiendra en 1925 le prix Nobel de chimie pour cette découverte.<sup>[4]</sup>

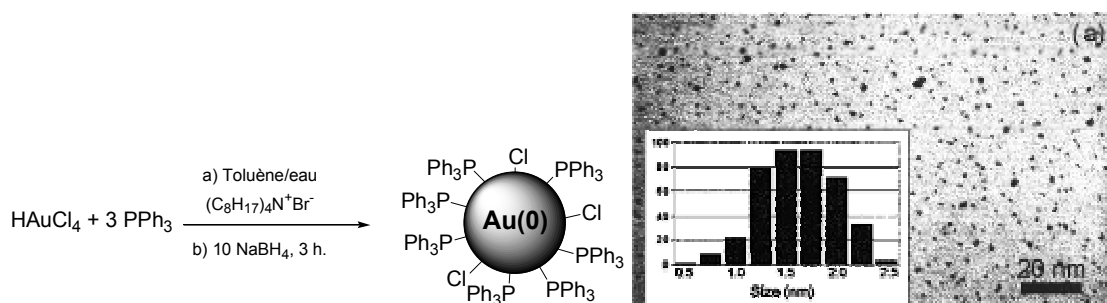
Aujourd'hui la chimie des nanoparticules métalliques est en plein essor. Elle trouve des applications dans les domaines variés de l'optique, l'électronique, la biologie, la chimie des capteurs... Parmi tous les défis qu'elle se propose de relever, une application semble particulièrement stimulante : la possibilité de fonctionnaliser des particules magnétiques pour la reconnaissance de tumeurs cancéreuses, puis d'appliquer un champ magnétique pour chauffer les particules et détruire ainsi les cellules malignes.<sup>[5]</sup> Les propriétés originales des nanoparticules proviennent de la taille particulière de ces objets. On appelle nanoparticules des objets dont la taille varie en gros de 1 à 1000 nm. Le matériau ne peut alors plus être considéré comme un métal disposant de bandes de valence et de conduction continues. Il n'a pas non plus les caractéristiques d'une grosse molécule dont les niveaux d'énergie sont discrets. Parmi les nanoparticules métalliques étudiées, l'or est sans doute le substrat sur lequel se concentre le plus grand nombre de publications. En effet les nanoparticules d'or présentent l'avantage d'être faciles à synthétiser, d'être peu oxydables et également de posséder un pic plasmon intense (bande d'absorption caractéristique dans le visible).



## 1) Synthèse de nanoparticules d'or

La première synthèse décrite de nanoparticules d'or fût reportée par Andreas Cassius en 1665.<sup>[4]</sup> L'or métallique est dissout par l'eau régale (pour former des sels d'or(III)), puis la solution obtenue est réduite en présence d'étain, le dioxyde d'étain servant ici de stabilisant. La solution formée est d'ailleurs appelée le *Pourpre de Cassius*. Depuis lors les synthèses publiées procèdent toutes suivant le même schéma général. Un précurseur d'or, au degré d'oxydation III le plus souvent, tel que  $\text{HAuCl}_4$ , est placé en milieu aqueux ou biphasique en présence d'un réducteur (citrate,<sup>[6]</sup>  $\text{NaBH}_4$ ,<sup>[7, 8]</sup> Sn dans le cas de Cassius, P dans le cas de Faraday...) et d'un agent qui servira à stabiliser les particules (citrate, amine, phosphine, thiol...). La taille des nanoparticules est définie par les interactions entre les ligands d'une part et le métal d'autre part. En effet, les ligands offrent une protection cinétique aux particules qui vont avoir naturellement tendance à grossir et à s'agglomérer entre elles pour redonner du métal massif. De ce fait, plus il y a de ligands en solution, plus les nanoparticules auront tendance à être petites. Le but de la synthèse étant l'obtention de nanoparticules monodisperses (de taille homogène) et monomorphes, la quantité et les propriétés des agents réducteurs et stabilisants ainsi que la vitesse d'agitation, la concentration ou encore la rapidité d'addition du réducteur seront modulés. Certaines synthèses se déroulent par étape avec une première synthèse de germes de nanoparticules suivie d'une phase de croissance. De telles stratégies permettent par exemple la synthèse de nanoparticules non sphériques comme des nanocylindres ("nanorods"),<sup>[9]</sup> des nanocubes<sup>[10]</sup> ou d'autres formes encore, comme des triangles.<sup>[11]</sup>

La première synthèse de nanoparticules d'or stabilisées par des molécules phosphorées a été décrite par Schmidt *et al.* en 1981.<sup>[12]</sup> Le précurseur d'or est ici  $\text{AuCl}(\text{PPh}_3)$ . Il est réduit en présence de diborane pour donner le cluster  $\text{Au}_{55}\text{Cl}_6(\text{PPh}_3)_{12}$ . Les particules obtenues sont très petites et relativement monodisperses ( $1,4\text{nm} \pm 0,4$ ) et cette synthèse a beaucoup été utilisée comme point de départ vers d'autres particules stabilisées par des ligands comme des thiols, introduits par simple échange.<sup>[13]</sup> Son inconvénient toutefois reste le manque de stabilité de ces particules. Hutchinson a amélioré la synthèse pour obtenir des clusters plus gros de  $\text{Au}_{101}\text{Cl}_5(\text{PPh}_3)_{21}$ .<sup>[14]</sup> Il est à souligner qu'à de si petites tailles les nanoparticules ne présentent pas de propriétés optiques dans le visible (pas de pic plasmon).



**Schéma 4-1 : Synthèse de  $\text{Au}_{101}\text{Cl}_5(\text{PPh}_3)_{21}$ .**<sup>[14]</sup>

## 2) La catalyse avec des nanoparticules d'or

L'or, métal noble par excellence, a longtemps été considéré comme un piètre catalyseur. Pourtant de récents résultats ont révélé les propriétés intéressantes que possèdent les sels d'or en catalyse homogène. Ces procédés utilisent des sels d'or aux deux degrés d'oxydation possibles pour l'or : I et III et souvent l'état d'oxydation de l'espèce active n'est pas identifié de façon certaine. Leur capacité à activer les liaisons C-H terminales des alcynes ou des arènes, les doubles et les triples liaisons carbone-carbone a permis de mettre au point des procédés très utiles en synthèse organique.<sup>[15]</sup>

Les applications en catalyse hétérogène, avec de l'or à état colloïdal cette fois, font également l'objet d'une recherche prolifique depuis une quinzaine d'années<sup>[16]</sup> et ont fait l'objet de deux revues très récentes.<sup>[17, 18]</sup> Mais contrairement aux nanoparticules d'autres métaux catalytiques (Pd, Rh...),<sup>[19]</sup> les nanoparticules d'or ne sont actives que supportées sur des oxydes ou sur des substrats de carbone activé<sup>[17]</sup>... ou presque.<sup>[20]</sup> Leurs propriétés sont fortement dépendantes de la nature chimique et structurale du support et de la qualité de l'interface entre les deux solides.<sup>[21]</sup> Dans ce cadre, le résultat le plus impressionnant est sans doute l'activité du système Au/TiO<sub>2</sub> en oxydation du CO sous atmosphère d'oxygène à très basse température (à partir de 200 K).<sup>[16, 22]</sup> L'oxydation du monoxyde de carbone présente un intérêt industriel important pour la purification des gaz d'échappement ou celle du dihydrogène produit par reformage du méthanol.<sup>[17]</sup> Les travaux de l'équipe de Haruta notamment ont permis de comprendre la synergie entre particules métalliques et support dans le procédé : les bords, les angles, les défauts des nanoparticules permettent la fixation du monoxyde de carbone, quand l'oxygène se fixe sur le support, à l'interface avec le métal.<sup>[23, 24]</sup> Cette réaction a fait également l'objet de nombreuses études théoriques pour rationaliser le rôle du support dans l'activation même de la nanoparticule d'or, puisque celle-ci est inactive hors support. Le rôle central des défauts d'oxygène ou vacances d'oxygène dans la matrice de titane a été démontré. En effet, ces vacances peuvent se mouvoir dans la matrice inorganique<sup>[25]</sup> et se concentrer "sous" les nanoparticules. Les défauts sont également des sites privilégiés de croissance des NPs sur le support.<sup>[26]</sup> Ces défauts induisent une concentration de charge positive derrière la nanoparticule. Or il a été démontré par Bar *et al.* que des nanoparticules sous champ ou hors champ avaient des comportements catalytiques distincts.<sup>[27]</sup> Par microscopie à champ ionique, ils ont démontré qu'une nanoparticule d'or en présence d'un mélange CO/O<sub>2</sub> (100 à 1000 mbar) entre 300 et 450 K conduisait à la formation de CO<sub>2</sub> sous champ électrique (12 à 15 V/nm) alors qu'en son absence on ne pouvait observer que la chemisorption d'O<sub>2</sub> suivie d'une oxydation de la nanoparticule.

En outre, à partir de 1998, les recherches sur les propriétés des nanoparticules d'or supportées s'étendent à l'époxydation du propylène.<sup>[28, 29]</sup> L'intérêt de cette réaction est considérable, l'oxyde de propylène étant l'une des matières premières importantes de l'industrie chimique. Produit à 3,5 millions de tonnes par an<sup>[21]</sup> il est utilisé en chimie des polyuréthanes, des polyols et des surfactants.<sup>[17]</sup> La production catalytique d'eau oxygénée à partir d'H<sub>2</sub> et d'O<sub>2</sub> est également permise par les nanoparticules d'or supportées sur titane. Elle a été exploitée pour la synthèse d'oxyde de propylène et propose une alternative "verte" à l'actuelle synthèse qui relargue des sous-produits

chlorés ou qui nécessite l'utilisation d'eau oxygénée.<sup>[18, 28, 29]</sup> Ces systèmes ont également fait l'objet de nombreux travaux, notamment par le groupe de Rossi et Prati pour leur activité en oxydation des alcools.<sup>[30, 31, 32]</sup> Les diols vicinaux sont transformés en milieu fortement basique et en présence d'oxygène moléculaire en  $\alpha$ -hydroxy carboxylates. De nombreuses autres réactions<sup>[33]</sup> sont catalysées par de tels systèmes, comme des réactions d'hydrogénation, de décomposition de composés halogénés, la production photocatalytique d' $H_2$  ou encore des couplages C-C.<sup>[34]</sup>

Les nanoparticules d'or sur supports inorganiques sont d'ores et déjà une réalité industrielle. Au Japon, sont commercialisés des systèmes de désodorisation de toilettes utilisant cette technologie et les applications futures seront vraisemblablement dans les domaines de la dépollution, du contrôle de la qualité de l'air ou de la production d'hydrogène.<sup>[17]</sup> La recherche actuelle se propose d'améliorer les performances des catalyseurs en jouant sur les points suivants. Premièrement, les propriétés du substrat inorganique<sup>[35]</sup> sont modulables : différents oxydes et mixtes d'oxydes peuvent être utilisés, des matériaux plus ou moins organisés permettent de contrôler la diffusion des réactifs, la taille typique de la porosité joue également sur la réaction de formation des nanoparticules. Dans un second temps, la façon dont les nanoparticules d'or sont immobilisées sur substrat joue un rôle : les particules peuvent être synthétisées directement sur le support ou pré-formées avant synthèse de la matrice autour d'elles.<sup>[17]</sup>

### 3) Les propriétés optiques des nanoparticules d'or

Les propriétés optiques des solutions colloïdales d'or, qui leur valent leur couleur rouge intense, ont fait l'objet d'une activité de recherche très intense. Au-delà des applications esthétiques qui ont déjà été permises, c'est une foule de retombées dans les domaines de l'imagerie, des détecteurs chimiques, de l'optique, de l'optique non-linéaire... que la compréhension de ce phénomène a déjà permis et permettra encore. Les nanoparticules d'or de taille supérieure à 2 nm possédant en effet une bande d'adsorption intense dans le visible appelé pic plasmon. Pour appréhender le problème, on considère des électrons de conduction libres dans un métal, c'est-à-dire que l'on décrit le mouvement de chaque électron dans le réseau cationique et que l'on multiplie ensuite par le nombre d'électrons pour avoir accès à l'effet macroscopique : c'est le modèle de Drude-Lorentz-Sommerfeld.<sup>[36]</sup> Cette approximation conduit à considérer que le couplage entre les électrons est maximum puisqu'ils agissent tous en phase sous l'effet d'une force extérieure. Par ailleurs, on se place dans le cadre de l'approximation quasi-statique, *i.e.* on considère que tous les électrons de la particule voient la même onde à un instant donné. En d'autres termes, il n'y a pas de dépendance spatiale du champ électromagnétique. Cette approximation est permise parce que la taille typique des nanoparticules est très inférieure à la longueur de l'onde incidente. On considère que ce plasma d'électrons ne subit que l'effet de la composante électrique de l'onde électromagnétique appliquée. Le mouvement des électrons est alors régi par la mécanique classique et l'équation différentielle suivante (le premier terme est l'énergie cinétique de l'électron, le second un terme de frottement visqueux et le second membre le champ électrique périodique) :<sup>[37]</sup>

$$m_e \frac{\partial^2 r}{\partial t^2} + m_e \Gamma \frac{\partial r}{\partial t} = eE_0 e^{-i\omega t} \quad (1)$$

Où  $m_e$  est la masse de l'électron,  $r$  sa position. En l'absence de champ oscillant, on a un phénomène de relaxation pur. Avec le champ, il s'agit d'un oscillateur forcé à pulsation  $\omega$ .  $\Gamma$  est homogène à l'inverse d'un temps que l'on appelle temps de relaxation : il définit le temps de mise à l'équilibre thermodynamique du gaz d'électron. L'équation (1) est soluble. Elle donne accès au moment dipolaire  $p=er$ , c'est-à-dire à la polarisabilité (macroscopique)  $P=n\rho$  ( $n$  étant la densité électronique). La constante diélectrique du milieu, qui est une grandeur complexe puisqu'elle dépend du temps, est donné alors par la formule  $\varepsilon(\omega)=1 + P/(\varepsilon_0 E)$  ( $\varepsilon_0$  est la constante diélectrique du vide). L'expression de  $\varepsilon(\omega)$  est alors :

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} + i \frac{\omega_p^2 \Gamma}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)} \text{ avec } \omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m_e}} \quad (2)$$

$\omega_p$  est la fréquence plasma de Drude, c'est une donnée intrinsèque du métal. Dans cette expression, le paramètre  $\Gamma$  peut être lié au libre parcours moyen des électrons  $\ell$  par la formule  $\Gamma = v_F/\ell$  (où  $v_F$  est la vitesse de Fermi). Dans le cas des métaux nobles, un couplage entre les électrons libres (de conduction) et le réseau cationique intervient. Il résulte de la polarisabilité des atomes métalliques. Pour rendre compte de ce phénomène, on remplace  $m_e$  par  $m_{eff}$  la masse effective vue au final par les électrons.

On peut décrire le phénomène "avec les mains" de la façon suivante : lorsqu'une nanoparticule est placée sous l'effet d'une onde incidente, le champ électrique périodique de cette dernière fait osciller le nuage électronique présent dans la particule. Ce nuage est situé dans le réseau cationique du métal, constitué des atomes d'or. Ce mouvement provoque alternativement la formation d'une charge positive puis négative sur les bords de la particule en fonction du mouvement des électrons.



**Figure 4-1 :** Oscillation du nuage électronique due à une onde incidente.

Les électrons étant accélérés, une onde sphérique est émise. Pour une longueur d'onde donnée, le système entre en résonance : l'onde incidente et l'onde émise ont la même fréquence. L'onde émise l'étant dans toutes les directions, à la résonance que l'on appelle plasmonique, on observe en transmission une forte absorption, en général dans le visible. Ce phénomène est global et n'est pas une propriété de surface de la particule. Il se trouve que cette question peut être résolue entièrement

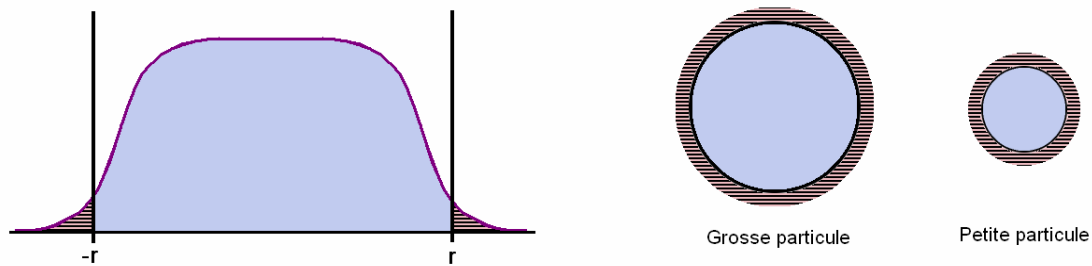
comme un pur problème de diffraction de la lumière. Mie s'est livré à cet exercice en 1908. <sup>[38]</sup> Il ressort de ces travaux une grandeur  $\sigma$ , homogène à une surface et que l'on peut voir comme l'aire diffractante qui produirait le même phénomène que la résonance plasmonique (cette surface n'a rien à voir avec la section de la nanoparticule, qui est évidemment trop petite pour diffracter dans le visible).

$$\sigma(\omega) = 9\varepsilon_m^{3/2}V_0 \frac{\omega}{c} \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (3)$$

La grandeur  $V_0$  est ici le volume de la nanoparticule supposée sphérique et  $\varepsilon_m$  la constante diélectrique du milieu. On retrouve par ailleurs l'expression de la constante diélectrique  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$  à l'intérieur de la nanoparticule. Mie a joué sur son expression pour ajuster ses calculs aux données expérimentales. Mais l'expression de cette grandeur est aussi donnée par le modèle de Drude (équation (2)).

Expérimentalement, la position du pic plasmon a été corrélée à la taille des nanoparticules : plus les nanoparticules sont petites, plus le pic est déplacé vers les hautes énergies (cet effet est du second ordre par rapport à l'effet du milieu diélectrique extérieur). De nombreuses théories, que Kreibitz *et al.* ont dénombrées à une vingtaine, <sup>[39]</sup> ont été mises en œuvre pour expliquer ce phénomène et elles prédisent des effets contradictoires. La théorie la plus convaincante à ce sujet a été élaborée par Liebsch, nous allons tenter ici d'en tracer les grandes lignes. <sup>[40]</sup>

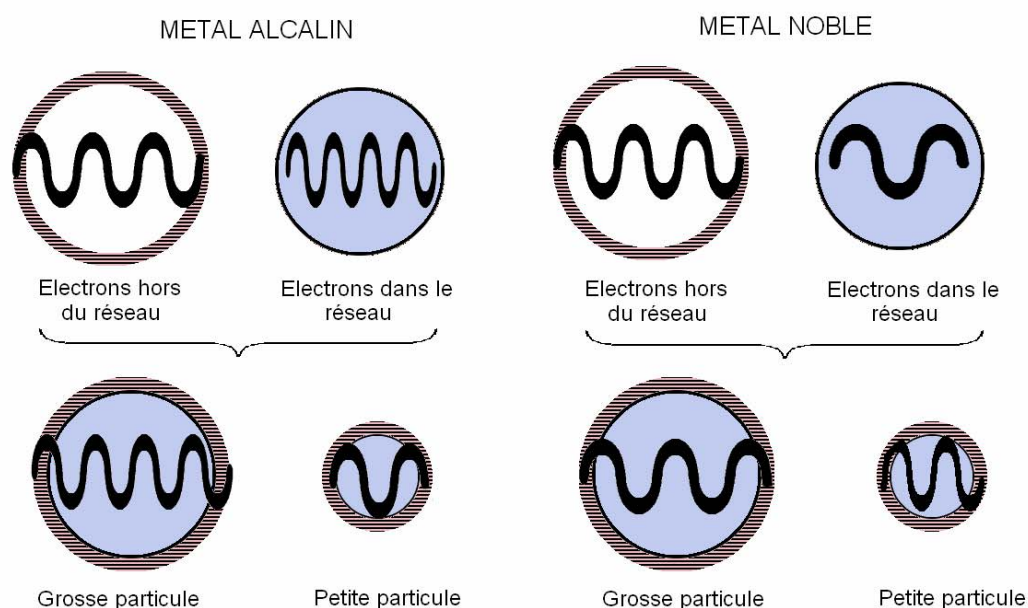
Les nanoparticules ont une taille bien plus petite que le libre parcours moyen des électrons : il en résulte que pour un électron la probabilité de sortir de la nanoparticule est plus importante que celle d'entrer en collision avec un autre électron. Lorsqu'un électron sort du réseau cationique il subit une force de rappel et pénètre à nouveau la particule. Ceci explique bien la forme de la densité électronique dans une nanoparticule présentée figure 4-2). En  $r$  et  $-r$  c'est-à-dire aux limites du réseau cationique, la densité décroît de façon exponentielle, une fraction de celle-ci "bavant" hors du réseau.



**Figure 4-2 :** Profil de la densité électronique dans une nanoparticule de rayon  $r$ . À droite deux nanoparticules de taille différente : la densité électronique hors du réseau cationique (partie rayée) est en proportion plus élevée dans le cas de la petite particule (rapport surface /volume élevé).

Dans ce qui suit, on va traiter séparément les électrons dans le réseau et la couronne des électrons qui en sortent, chaque ensemble ayant une fréquence propre particulière. Les électrons étant fortement couplés comme nous l'avons vu, ils oscillent tous à la même fréquence qui correspond à la

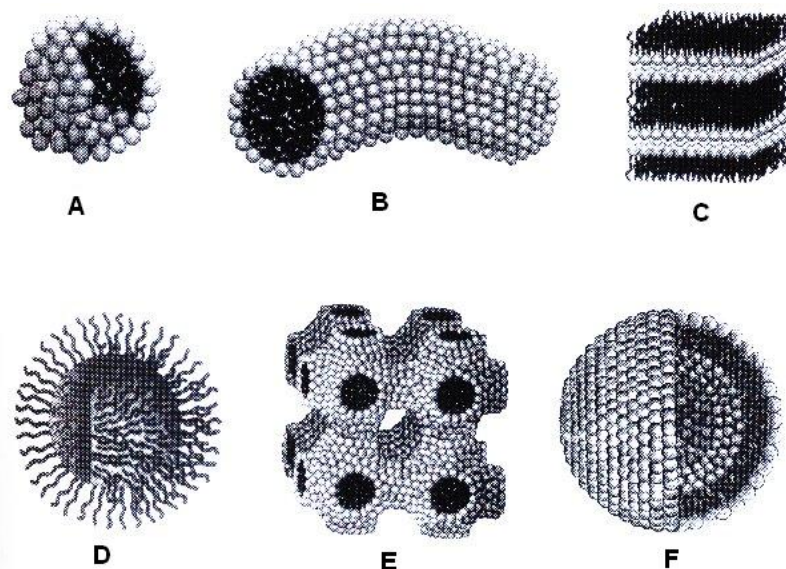
moyenne pondérée de ces deux fréquences propres. Dans le cas des métaux alcalins, les électrons dans le réseau oscillent à une certaine fréquence et les seconds le font à une fréquence plus faible, car ils subissent moins l'effet du réseau cationique. Le nuage constitué de la somme des deux oscille globalement à une fréquence plus faible que le nuage uniquement à l'intérieur du réseau. En bref, les électrons à l'extérieur "ralentissent" l'oscillation de ceux qui sont à l'intérieur. Lorsque le rayon des nanoparticules  $r$  diminue, le rapport surface/volume augmente, ce qui veut dire que plus de densité électronique va sortir du réseau cationique en proportion : la part de l'oscillation dirigée par la couronne grandit et le pic plasmon sera moins énergétique. Cette description permet de rationaliser la position du pic plasmon dans les métaux alcalins en fonction de la taille des particules : celui-ci est d'autant plus déplacé vers les rouges que les particules sont petites. Mais les métaux de transition comme l'or et l'argent se comportent de façon opposée. La théorie de Liebsch le rationalise en faisant intervenir l'écrantage du réseau cationique par les électrons de valence du métal. En effet, ces métaux sont polarisables et leurs électrons de valence vont osciller eux aussi conjointement aux électrons de conduction : les électrons de conduction oscillent dans un réseau cationique qui lui même oscille. Ce mouvement abaisse la fréquence propre des électrons dans le réseau, au point qu'elle devient inférieure à celle des électrons qui "bavent". Donc, plus il y a d'électrons hors du réseau, plus de système va cette fois osciller à hautes énergies : lorsque  $r$  diminue pour des particules de métal noble, la position du pic plasmon est déplacée vers les bleus.



**Figure 1-3 :** Représentation schématique de la fréquence plasmonique d'une nanoparticule en fonction de la taille des particules. A gauche le cas des métaux alcalins, à droite celui des métaux nobles. La partie rayée représente la densité électronique qui sort du réseau cationique.

4) Méthode de synthèse de substrats inorganiques de mésoporosité contrôlée.<sup>[41, 42]</sup>

Dans ce chapitre, il a été nécessaire de faire appel à des techniques de synthèse de matériaux pouvant permettre l'immobilisation de nanoparticules préformées dans des matrices inorganiques. Le cahier des charges exigeait par ailleurs de préserver l'accessibilité en phase liquide ou gazeuse de la surface métallique et d'utiliser une synthèse douce pour que la couche organique entourant la surface demeure intacte. La chimie des matériaux à porosité contrôlée est un domaine très vaste qui ne sera abordé ici que de façon très parcellaire. Nous nous bornerons ici à présenter la stratégie retenue à savoir la polymérisation du matériau autour d'un système moléculaire organisé composé de tensioactifs. Elle permet l'accès à des matériaux aux propriétés requises par le biais de la chimie sol-gel, qui est relativement douce. Les tensioactifs, ou molécules amphiphiles, sont caractérisés par une forte anisotropie due à la coexistence d'une tête polaire et d'une queue apolaire. Dans un solvant polaire (typiquement l'eau et l'éthanol utilisés pour la synthèse de silice, oxyde de titane) et au-delà d'une certaine concentration appelée concentration micellaire critique (cmc), les molécules tensioactives adoptent un "compromis énergétique" en formant des agrégats. Ces agrégats micellaires peuvent prendre différentes formes (sphères, cylindres, lamelles...) comme présenté figure 4-4.<sup>[43]</sup>



**Figure 4-4 :** Structure micellaires (A = sphère, B = cylindre, C = bicouche planes, D = micelles inverses, E = phases bicontinues, F = liposomes)

Par ailleurs, des agrégats ont la propriété de s'organiser en structure de type "cristaux liquides". La polymérisation d'un matériau autour de ce "moule organique préformé" va permettre l'accès à des matrices inorganiques au réseau parfaitement contrôlé. Après synthèse, la partie organique peut être évacuée par simple lavage ou par calcination (thermolyse).

Dans le cadre de l'étude que nous présentons ici, les matériaux synthétisés sont des billes ou des films mésoporeux. La technique permettant ces réalisations est appelée l'EISA pour *Evaporation Induced Self Assembly*.<sup>[44-46]</sup> Une solution éthanolique est préparée contenant un précurseur

inorganique ( $\text{Si}(\text{OEt})_4$  pour la silice,  $\text{TiCl}_4$  pour l'oxyde de titane), de l'eau et le tensioactif. Dans le cas de la synthèse de billes, ce sol est propulsé au moyen d'un spray dans un tunnel chauffé. Dans les gouttelettes formées, le solvant s'évapore progressivement, causant l'augmentation du taux d'eau et la concentration du tensioactif, jusqu'à la cmc : le tensioactif s'organise et lorsque l'eau a atteint un taux suffisant le matériau polymérise. De façon similaire, la même solution peut être utilisée pour générer des films : une plaque de verre est trempée dans la solution et tirée verticalement à vitesse constante. Cette technique de génération de film par trempage est appelée *dip-coating*. Comme dans la goutte, l'éthanol s'évapore de la couche de solution qui mouille la surface du verre ce qui cause l'organisation du tensioactif et la polymérisation du matériau. Le lavage des poudres aérosols et des films ainsi obtenus permet ensuite d'ôter le tensioactif.

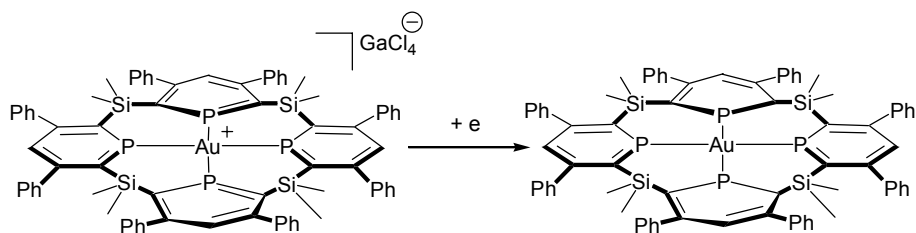
Dans la suite de ce chapitre, nous allons présenter la synthèse de nanoparticules d'or stabilisées par des phosphinines et les applications de ces objets dans les domaines de la catalyse, de la détection chimique ou de l'auto-organisation.



## B. Synthèse de nanoparticules d'or stabilisées par des phosphinines : immobilisation sur billes inorganiques mésoporeuses (Silice/Titane)

### 1) Synthèse de nanoparticules stabilisées par des phosphinines.<sup>[47]</sup>

Les synthèses classiques de nanoparticules d'or impliquent l'utilisation de stabilisants qui complexent la surface de ces objets. Le choix de ces ligands est crucial pour moduler les propriétés, tant volumiques (propriétés optiques, électroniques...) que de surface (catalyse). La plupart des ligands utilisés de façon commune (thiols, amines, phosphines...) sont des ligands que l'on dirait, avec un formalisme emprunté à la chimie de coordination,  $\sigma$ -donneurs. Pourtant, les nanoparticules d'or peuvent être vues comme de gros clusters d'or 0, et donc comme des entités inorganiques riches en électrons. Qu'en serait-il alors de la stabilisation de nanoparticules d'or par des ligands  $\pi$ -accepteurs ? Parmi les résultats marquants obtenus avec des ligands comportant une/des entités phosphinines, il en est un qui semble être un bon présage. En 1999, Mézailles et Le Floch publiaient les preuves de la synthèse du premier complexe d'or 0 stable à température ambiante.<sup>[48]</sup>

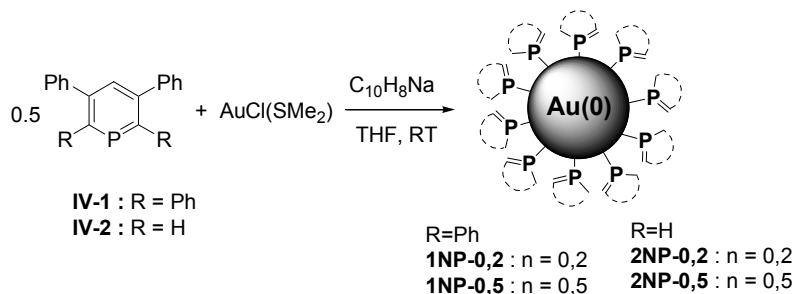


**Schéma 4-2 :** Synthèse d'un complexe d'or 0 à température ambiante.<sup>[48]</sup>

L'or 0 moléculaire est en effet particulièrement instable. Des dérivés d'or carbonyl (ligand pourtant bon  $\pi$ -accepteur)  $[\text{AuCO}]_n$  ( $n=1-3$ ) se décomposent au-delà de 77 K.<sup>[49, 50]</sup> Ici, c'est un macrocycle de silicalix-4-phosphinine, synthétisé par la méthode de la diazaphosphinine (I-A-4), qui permet d'accroître la stabilité thermodynamique du complexe réduit. Après la synthèse du complexe d'Au(I) cationique, la réduction par miroir de potassium a permis de caractériser en RPE le complexe paramagnétique d'Au(0). L'électron célibataire est délocalisé sur le centre métallique et les quatre atomes de phosphore, ce qui est en accord avec les propriétés  $\pi$ -acceptrices que l'on connaît à la phosphinine (I-B-1). Une étude théorique a également mis en évidence la forte rétrodonation électronique vers les ligands. Une étude électrochimique a par ailleurs révélé que cette réduction était réversible.

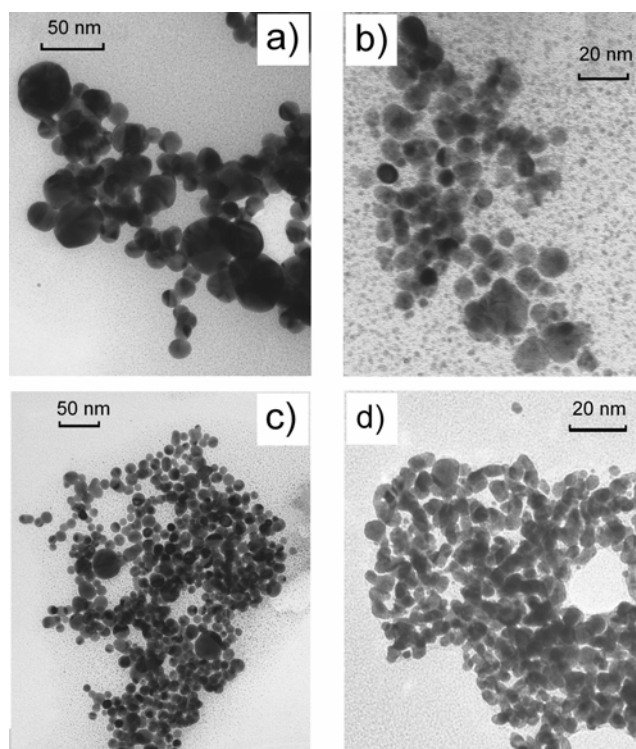
La synthèse de nanoparticules d'or utilisant la phosphinine comme stabilisant a donc été entreprise. Alors que les modes de réduction classiques pour accéder à ces objets font plutôt appel à des milieux aqueux ou biphasiques, il nous a semblé judicieux d'opter pour une méthode utilisant un solvant organique (le THF), pour travailler en milieu parfaitement anhydre, la phosphinine devenant sensible aux attaques nucléophiles au phosphore lorsqu'elle est coordonnée (cf III-A-1).<sup>[51]</sup> Le

naphthalène sodium a été choisi comme réducteur. Le précurseur d'or est  $AuCl(SMe_2)$ , où l'or est au degré d'oxydation I. Les ligands choisis sont la (2,3,5,6)-tétraphényl-phosphinine **IV-1** et la (3,5)-diphényl-phosphinine **IV-2** (schéma 4-3). Ainsi l'encombrement stérique du ligand proche de la surface peut-il être modulé.



**Schéma 4-3** : Synthèse de nanoparticules d'or stabilisées par des ligands phosphinine.

Par ailleurs, les synthèses de nanoparticules utilisant des ligands phosphorés (principalement des phosphines) requièrent un nombre d'équivalents de ligands par rapport au précurseur d'or supérieur à 1. En revanche, dans notre cas, nous avons pu travailler en défaut de phosphinine ( $n=0.5$  ou  $0.2$  éq. vs  $[Au(1)]$ ), ce qui montre la meilleure affinité du ligand phosphinine pour l'or par rapport aux autres ligands phosphorés. Le ligand et le précurseur d'or sont placés dans le THF avant l'ajout du réducteur dans la boîte à gants. Dès la première goutte, la solution devient violette, couleur caractéristique des nanoparticules d'or, puis marron. Cette solution colloïdale a ensuite été caractérisée par microscopie électronique à transmission (TEM).



**Figure 4-5** : Photos TEM des nanoparticules obtenues par stabilisation par des phosphinines : a) **1NP-0,2**, b) **1NP-0,5**, c) **2NP-0,2**, d) **2NP-0,5**.

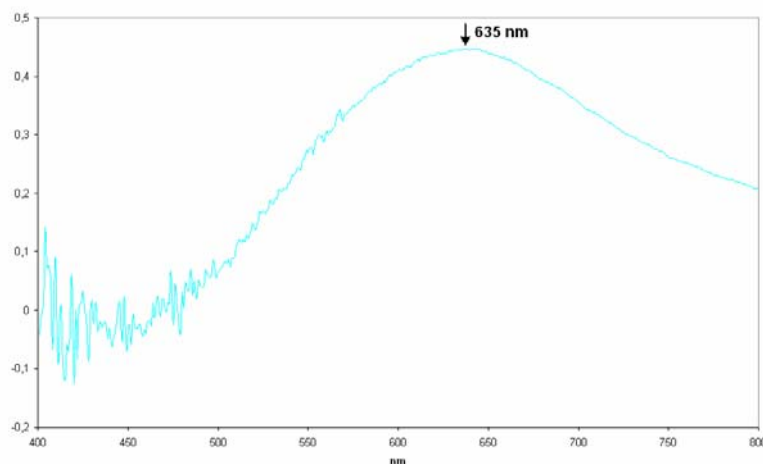
Nanoparticules	Taille moyenne et écart-type
<b>1NP-0,2</b>	20,1 nm $\pm$ 7,5
<b>1NP-0,5</b>	8,3 nm $\pm$ 2,0
<b>2NP-0,2</b>	12,7 nm $\pm$ 3,7
<b>2NP-0,5</b>	5,7 nm $\pm$ 1,3

**Tableau 4-1** : Taille et écart-type des nanoparticules **1NP-n** et **2NP-n** ( $n=0,2; 0,5$ )

Les photos ainsi obtenues (figure 4-5) permettent d'analyser la monodispersité des nanoparticules synthétisées (tableau 4-1) par comptage manuel. Si les nanoparticules préparées avec  $n=0,2$  équivalent présentent une polydispersité relativement importante et une taille élevée ( $> 10$  nm), les nanoparticules obtenues avec 0,5 équivalent sont, elles, relativement monodisperses et leur taille varie de 5,7 nm à 8,3 en moyenne. L'influence des substituants en  $\alpha$  du phosphore sur la phosphinine peut ainsi être également analysée. Le ligand **IV-1** étant plus encombré est certainement un moins bon ligand de la surface d'or par gêne stérique. Ainsi le ligand **IV-2** protège bien la surface et, au cours du processus de grossissement de la nanoparticule, va la stabiliser plus tôt que le ligand **IV-1**. La croissance de la nanoparticule entourée de **IV-2** s'arrête avant : la particule résultante est plus petite. Ces propriétés nous ont conduits à choisir le ligand **IV-2** comme ligand privilégié, en proportion 0,5. A partir de ce point elles seront notées simplement **2NP**. Dans la suite de cet exposé, nous nous concentrerons sur leurs propriétés et leur immobilisation en matrice inorganique. Les nanoparticules obtenues sont très robustes à la concentration, elles sont stables plusieurs semaines. Elles résistent par ailleurs aux traitements utilisés pour l'immobilisation (voir plus loin). Ces résultats montrent que les phosphinines sont en soi d'excellents ligands pour les nanoparticules d'or.

## 2) Propriétés des nanoparticules stabilisées par des phosphinines

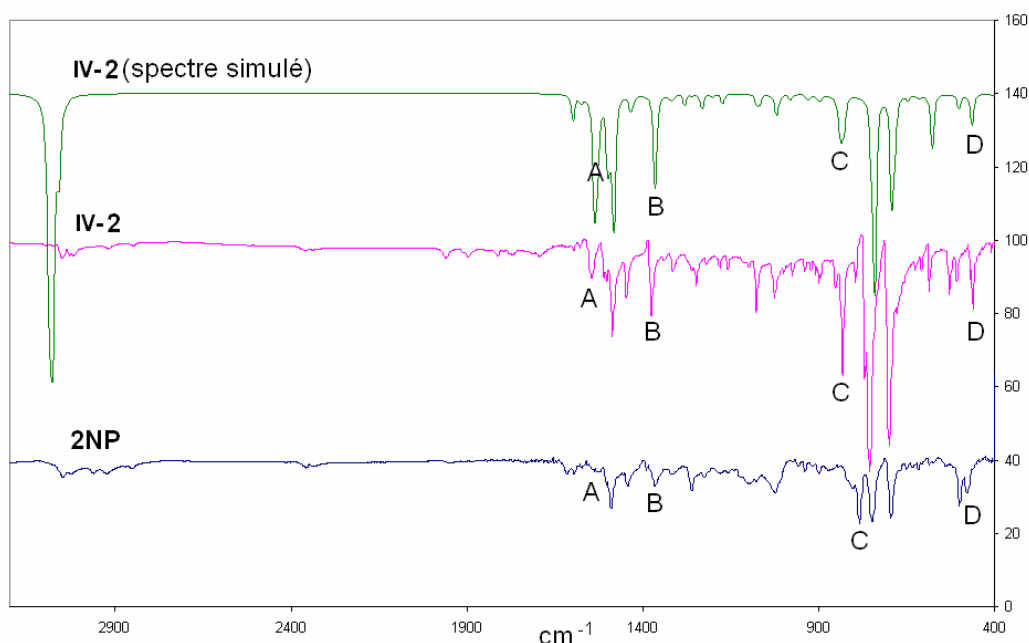
Ces solutions colloïdales sont très colorées. Leur spectre d'absorption dans le visible présente un pic plasmon (cf 4-A-3) très déplacé vers les rouges par rapport à ce que l'on reporte habituellement pour des nanoparticules de cette taille.<sup>[1]</sup> Ce phénomène est à relier directement au caractère  $\pi$ -accepteur de la phosphinine. En effet, celle-ci a tendance à diminuer la densité électronique de la nanoparticule, ce qui cause un déplacement vers les zones de moindre énergie.<sup>[52]</sup> Dans l'éthanol, le pic plasmon atteint son maximum à 635 nm (figure 4-6). Nous entreprendrons plus loin une étude complète des réactions d'échange de ligands à la surface des nanoparticules dans laquelle nous comparerons cette valeur avec celles d'autres ligands.



**Figure 4-6 :** Spectre visible de **2NP-0,5** enregistré dans l'éthanol.

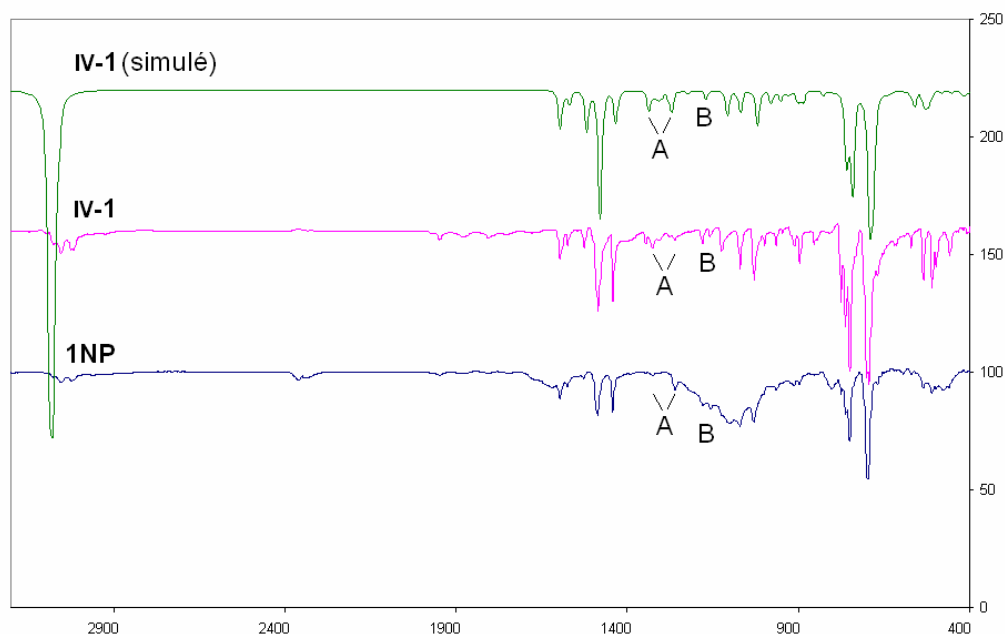
### 3) Analyse *infra* rouge de la phosphinine libre ou coordonnée sur une nanoparticule

Les deux ligands utilisés, i.e. les phosphinines **IV-1** et **IV-2**, et les nanoparticules correspondantes synthétisées à partir de 0,5 équivalent de ligand ont été analysées en FT-IR. Le spectre des ligands libres a été simulé par un calcul Gaussian utilisant la fonctionnelle de la densité B3LYP munie de la base 6-31G(d) sur une géométrie optimisée au niveau 6-311+G(d,p). Le niveau du calcul a été choisi pour correspondre au modèle pour lequel les coefficients correctifs adéquats ont été calculés.<sup>[53]</sup> Dans notre cas, nous avons donc multiplié toutes les fréquences obtenues grâce au calcul par 0,9614. On remarque dans le cas de la phosphinine **IV-2** sur la figure 4-7 un bon accord global entre spectre expérimental et spectre simulé (ainsi corrigé). Ceci nous a permis d'attribuer certains des pics qui sont sensiblement modifiés par la complexation sur la nanoparticule. On remarque notamment le signal noté A ( $1548\text{ cm}^{-1}$ ) disparaît lors de la complexation : il correspond à la déformation angulaire des hydrogènes en  $\alpha$  et  $\gamma$  du phosphore. De même, B et C, qui traduisent respectivement une déformation angulaire et une torsion des hydrogènes en  $\alpha$  du phosphore, sont déplacés significativement dans le spectre de la nanoparticule correspondante (de  $1376$  à  $1367\text{ cm}^{-1}$  pour B et de  $833$  à  $784\text{ cm}^{-1}$  pour C). Ces transformations sont assez intuitives puisque les liaisons  $\text{CH}_\alpha$  sont très proches de la surface lorsque le ligand est complexé et doivent être donc perturbées par cette dernière. Le pic D passe de  $463$  à  $480\text{ cm}^{-1}$  : il rend compte, quant à lui, d'une déformation du noyau phosphinine lui-même. Nous avons là un indice qui laisse à penser que la coordination de la phosphinine à la surface fait intervenir également le système  $\pi$  du noyau aromatique et donc qu'il y a rétrodonation de la surface métallique vers le ligand, ce qui pourrait justifier cette déformation. Il est possible en effet que la coordination de la phosphinine à la surface d'or se produise de façon  $\mu^2$ , la phosphinine pontant deux atomes d'or. Un tel schéma de coordination est en effet connu dans un cluster de triosmium de biphosphinines.<sup>[54]</sup>



**Figure 4-7 :** Spectre IR de la phosphinine **IV-2** libre (simulé en haut et expérimental au milieu) et complexée sur la nanoparticule (en bas).

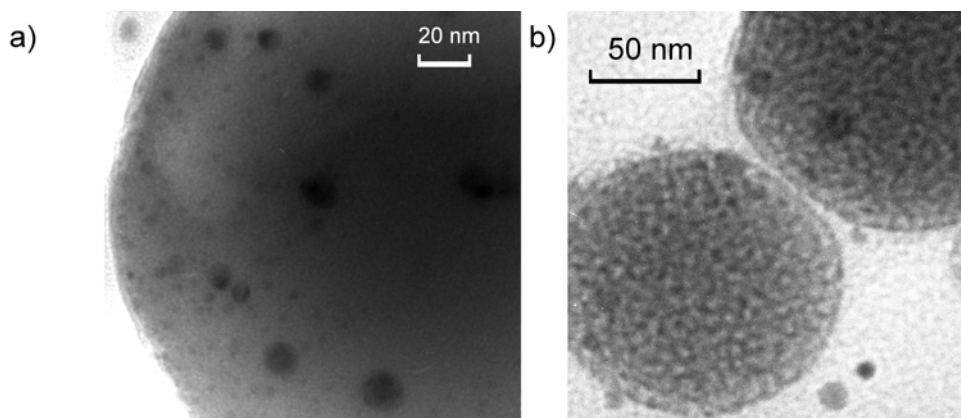
L'analyse est plus délicate dans le cas de la phosphinine tétraphénylée **IV-1** (figure 4-8). En effet, les signaux caractéristiques des liaisons appartenant aux noyaux phényles en  $\alpha$  et en  $\beta$  sont sinon confondus dans le spectre de **IV-1** ou au moins très proches. L'analyse du spectre théorique permet de l'attester. Il en résulte que la complexation, qui va déplacer les bandes caractéristiques des phényles en  $\alpha$  et non celles en  $\beta$  qui sont loin de la surface, va entraîner un élargissement de ces bandes. Et de fait le spectre de **1NP** présente un pic très large entre 1000 et 1200  $\text{cm}^{-1}$  où sont concentrées les fréquences correspondant aux déformations angulaires des liaisons CH des phényles. On peut toutefois noter la modification de la forme des deux signaux notés A (1328 et 1225  $\text{cm}^{-1}$ ) et du signal B (1184  $\text{cm}^{-1}$ ) après la complexation, caractéristiques de la déformation du noyau phosphinine. L'argument évoqué plus haut dans le cas de **IV-2** au sujet de l'intervention du système  $\pi$  du ligand dans la coordination à la surface peut être invoqué ici.



**Figure 4-8 :** Spectre IR de la phosphinine **IV-1** libre (expérimental et simulé) et complexée sur la nanoparticule.

#### 4) Immobilisation sur billes inorganiques mésoporeuses (Silice/Titane)

L'immobilisation des nanoparticules sur des supports mésoporeux permet d'envisager leurs applications dans différents domaines : catalyse, détection, optique, électronique... Nous avons dans un premier temps envisagé de réaliser des billes mésoporeuses contenant des nanoparticules stabilisées par les phosphinines à des fins de catalyse (figure 4-9). Dans le cas des nanoparticules d'or, l'influence du substrat inorganique qui supporte les nanoparticules est déterminante, c'est pourquoi nous avons réalisé la synthèse de billes de silice et de titane. Les tests catalytiques sur des réactions d'oxydation du glycol sont en cours et ne sont pas présentés ici.

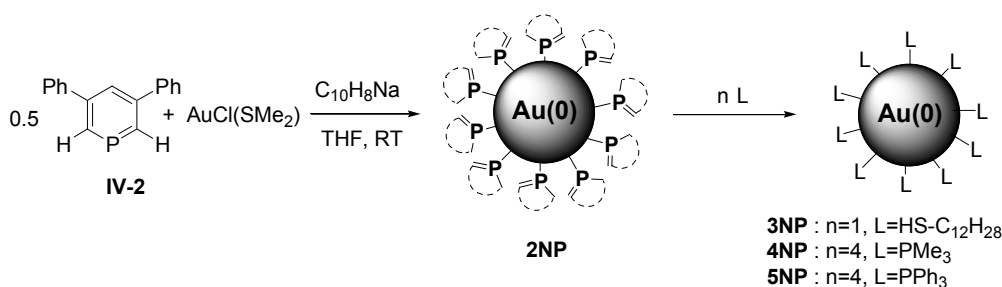


**Figure 4-9 :** Photographie TEM des poudres de a) silice, b) oxyde de titane mésoporeuses contenant des nanoparticules d'or stabilisées par des phosphinines.

### C. Etude des réactions de substitution de ligands à la surface des nanoparticules. Immobilisation sur films mésoporeux et application pour la détection de petits thiols et de petites phosphines. <sup>[55]</sup>

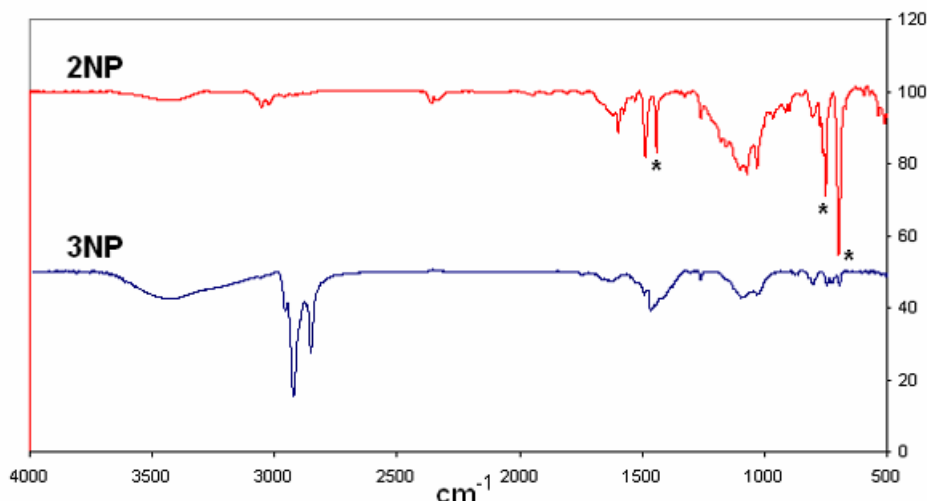
#### 1) Les réactions d'échange de ligands en solution : thiols, phosphines et disulfures

Les réactions d'échanges de ligands à la surface des nanoparticules d'or constituent un moyen classique pour accéder à des nanoparticules stabilisées par de nouveaux ligands. Elles permettent par ailleurs d'avoir des informations sur la capacité d'un ligand à être déplacé par un autre et donc de classer les ligands selon la force de leur liaison à la surface. A partir des nanoparticules **2NP** synthétisées suivant la méthode décrite en IV-B-1, de nouvelles particules ont été obtenues par simple déplacement de ligands. Un rapide survol de la bibliographie sur ce sujet a orienté notre choix vers deux familles de molécules, bons ligands des nanoparticules : les thiols et les phosphines.<sup>[1]</sup> Les nanoparticules stabilisées par la phosphinine **IV-2** ont été mises en présence de plusieurs équivalents de dodécane-thiol **IV-3**, de triméthyl phosphine **IV-4**, de triphényl phosphine **IV-5**.



**Schéma 4-4** : Réaction d'échange de ligands à la surface des nanoparticules d'or **2NP**.

Du fait de la forte affinité du soufre pour l'or, le remplacement de la phosphinine à la surface par le dodécane-thiol **IV-3** est totale dès 2 équivalents de ligand ajoutés (vs **IV-2**). La RMN  $^{31}\text{P}$  permet de visualiser la décomplexation et la libération de la phosphinine en solution. Il faut préciser ici qu'en RMN  $^{31}\text{P}$ , les ligands phosphorés coordonnés à la surface ne donnent pas de signal du fait de la présence à proximité d'atomes d'or(0) paramagnétiques. La preuve du fait que l'échange est total est fournie par la spectroscopie IR. En effet, les échantillons ainsi obtenus de **3NP** ont été lavés plusieurs fois au pentane puis séchés et leur spectre est exempt des pics caractéristiques de la phosphinine (Figure 4-10).



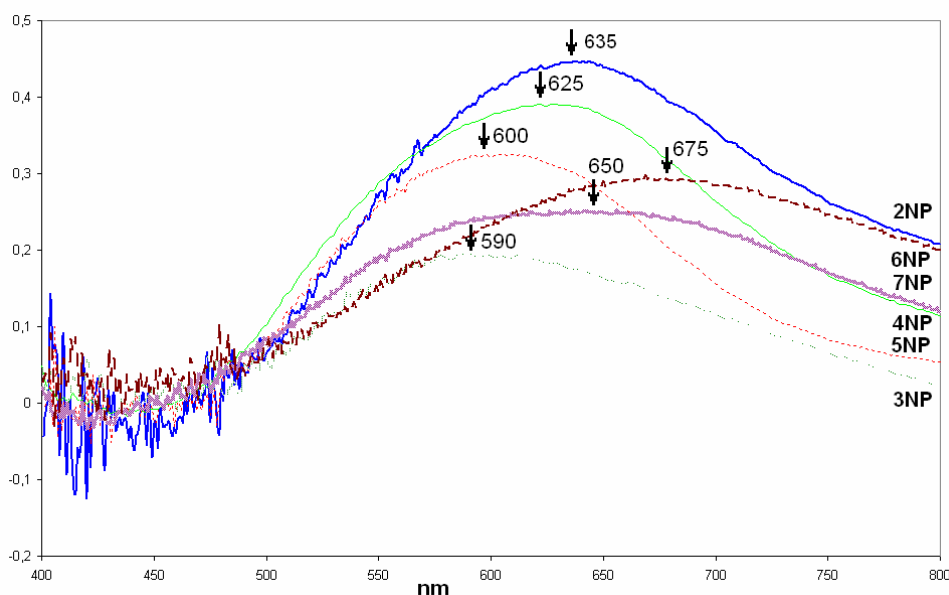
**Figure 4-10 :** Spectres IR des nanoparticules **2NP** et **3NP** après échange de **IV-2** par **IV-3** et lavage des particules (les pics marqués d'une étoile sont, entre autres, caractéristiques de la phosphinine).

Dans le cas de  $\text{PMe}_3$  (**IV-4**) et de  $\text{PPh}_3$  (**IV-5**), l'échange a pu être suivi par  $^{31}\text{P}$  RMN. L'échange complet de la phosphinine n'a pu être parfaitement mis en évidence. Après l'ajout de 8 équivalents de phosphine (vs **IV-2**), l'incertitude sur la mesure d'intégration devenait trop importante pour quantifier avec précision les proportions de l'échange. On peut toutefois considérer que plus des deux-tiers du ligand **IV-2** ont été déplacés. Ces difficultés à déplacer **IV-2** par **IV-4** et **IV-5** corroborent le fait que la phosphinine, avec ses propriétés  $\pi$ -acceptrices marquées, est un meilleur ligand phosphoré des nanoparticules d'or que les phosphines.

2) La position du pic plasmon en fonction des propriétés des ligands sur les nanoparticules.

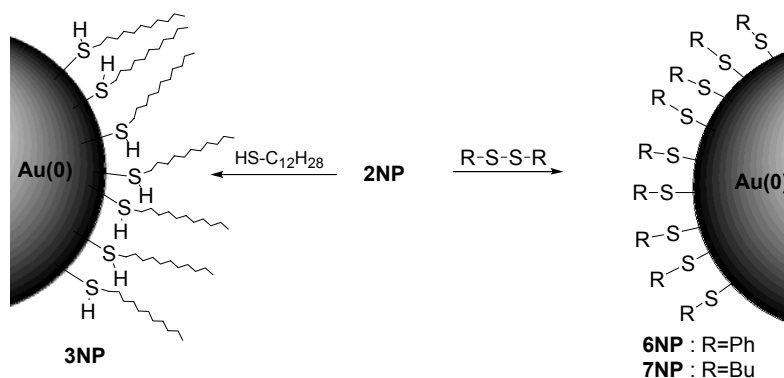
Les spectres UV-visible des nanoparticules que nous avons ainsi obtenues ont été enregistrés dans l'éthanol (figure 4-11). L'échange avec les thiols (**IV-3**) ou les phosphines (**IV-4** et **IV-5**) entraîne un déplacement hypsochrome (vers les bleus) du pic plasmon (le maximum du pic est atteint pour 635 nm pour **2NP**, puis pour 590, 625, 600 nm pour **3NP**, **4NP**, **5NP** respectivement).





**Figure 4-11** : Position du pic plasmon pour les nanoparticules d'or **nNP** ( $n=2-6$ , solvant éthanol)

Pour les phosphines, le déplacement est moins important que pour le thiol. Il est difficile de statuer sur les propriétés de chaque ligand à cet égard, dans la mesure où ceci peut être dû tout simplement au fait que l'échange est incomplet dans le cas des phosphines. Toutefois nous savons que les nanoparticules d'or stabilisées par des ligands plutôt  $\sigma$ -donneurs vont présenter un pic plasmon plus bleu : les thiols et les phosphines sont plus donneurs que la phosphinine et donc leur pic plasmon est plus bleu. Or cette conclusion permet aussi d'avancer l'hypothèse suivante : le thiol **IV-3** coordonné sur les nanoparticules l'est sous sa forme thiol SH. En effet, il est connu que la nature des liaisons thiol-AuNPs est très dépendante des conditions du milieu. Brust *et coll.* ont montré que dans certains cas le ligand thiol pouvait subir une élimination d'hydrogène à la surface des nanoparticules d'or et fournir ainsi un ligand thiolate.<sup>[7]</sup> Dans un tel cas, la surface d'or est formellement oxydée à un électron. Dans d'autres situations, nommément lorsqu'il n'y a pas de mécanisme disponible pour l'élimination d'hydrogène,<sup>[56]</sup> le thiol reste intact à la surface de l'or, la liaison SH est préservée et l'or de surface reste or(0). Ceci a été mis en évidence par l'absence d'or(I) à la surface en spectroscopie XPS<sup>[8]</sup> ou par la présence de liaison SH par RMN.<sup>[56]</sup> La position du pic plasmon fournit un moyen simple de discriminer entre ces deux cas, dans la mesure où le thiol intact joue le rôle d'un ligand donneur, tandis que la formation du thiolate entraîne la perte formelle pour le nuage électronique de la nanoparticule d'un électron par ligand : le premier ligand doit donner un pic plasmon plutôt déplacé vers les bleus tandis que le second un pic plus rouge. Pour compléter notre étude, nous avons substitué la phosphinine par des disulfures dont on sait, à coup sûr, qu'ils font subir à la surface d'or une addition oxydante et fournissent des ligands thiolates.<sup>[56]</sup> Le diphenyl (**IV-6**) et le dibutyl sulfide (**IV-7**) ont été choisis.

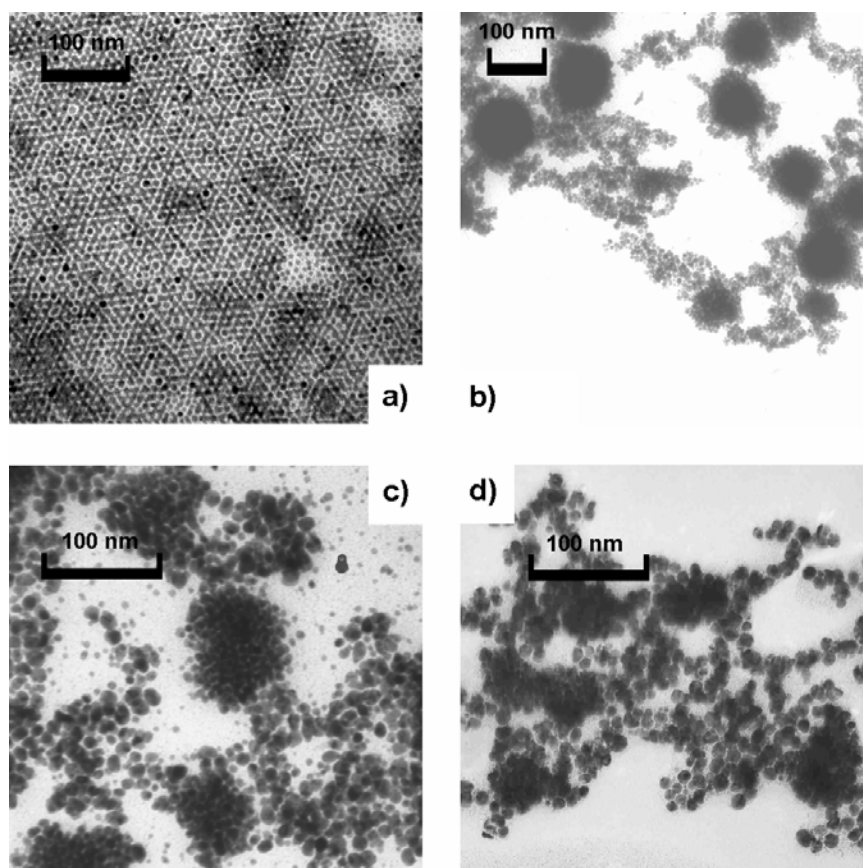


**Schéma 4-5 :** Synthèse par substitution des nanoparticules stabilisées par des thiols (**IV-3**) ou des thiolates (**IV-6**, **IV-7**).

Les nanoparticules obtenues **6NP** et **7NP** ont un pic plasmon déplacé vers les rouges (675 et 650 nm) par rapport aux particules **3NP** stabilisées par des thiols, mais aussi par rapport à celles **2NP** fonctionnalisées par la phosphinine (Figure 4-11). Le pic plasmon obtenu pour **7NP**, c'est-à-dire pour la nanoparticule d'or fonctionnalisée par du thiobutanolate est très différent de celui obtenu avec le dodécane-thiol **IV-3** : pour les particules **3NP** ont un pic plasmon isochrome : nous avons bien conservation de la liaison SH et un thiol coordonné à la surface. Par ailleurs, on peut remarquer que si les phosphinines sont  $\pi$ -acceptrices, elles endossent formellement moins d'un électron par ligand, puisque leur pic plasmon reste plus déplacé vers les bleus que celui **6NP** et **7NP**.

### 3) Caractérisation des nanoparticules par microscopie TEM.

Dans la mesure où nous nous intéressons à la position du pic plasmon en fonction des ligands qui habillent la surface des nanoparticules, il était nécessaire de vérifier que les réactions d'échange décrites plus haut n'affectent pas substantiellement d'autres facteurs influant également sur la position du pic plasmon, comme par exemple, la forme et la taille des NPs (cf IV-A-3). En effet, Hutchinson *et coll.* ont montré un processus de croissance de particules par échange de ligands.<sup>[57]</sup> Par ailleurs, Prasad *et al.* ont reporté récemment une méthode permettant d'accéder à de petites nanoparticules très monodisperses à partir de gros agrégats de formes et de tailles très disparates lorsque celles-ci étaient placées en présence de thiols et chauffées.<sup>[58]</sup> Cette méthode est appelée *digestive-ripening*. Ces travaux décrivent un début de *ripening* dès l'ajout du ligand à température ambiante puis une solution colloïdale très monodisperse est obtenue par chauffage au reflux du solvant choisi (éthanol ou acétone). Il est à noter toutefois que les nanoparticules *ripenées* par phosphines et thiols avant chauffage présentent une taille moyenne comparable à celle de nos nanoparticules et donc qu'il y a peu de chance qu'un tel phénomène ait des effets mesurables sur nos expériences (taille de nanoparticules de l'ordre de 2-6 nm pour le dodécane-thiol et 6-12 pour la trioctylphosphine). Il était toutefois nécessaire de vérifier par microscopie TEM que de telles modifications de tailles et de formes n'avaient pas lieu dans notre cas. Les tailles moyennes et écart-types sont donnés dans le tableau 4-2. Nous avons mesuré de petites variations de la taille moyenne, celles-ci étant trop petites pour justifier une notable modification de la position du pic plasmon.



**Figure 4-12** : Photographie TEM des nanoparticules obtenues par substitution de ligands à partir des nanoparticules stabilisées par la phosphinine **2NPs** (a) 3NP, b) 4NP, c) 5NP, d) 6NP).

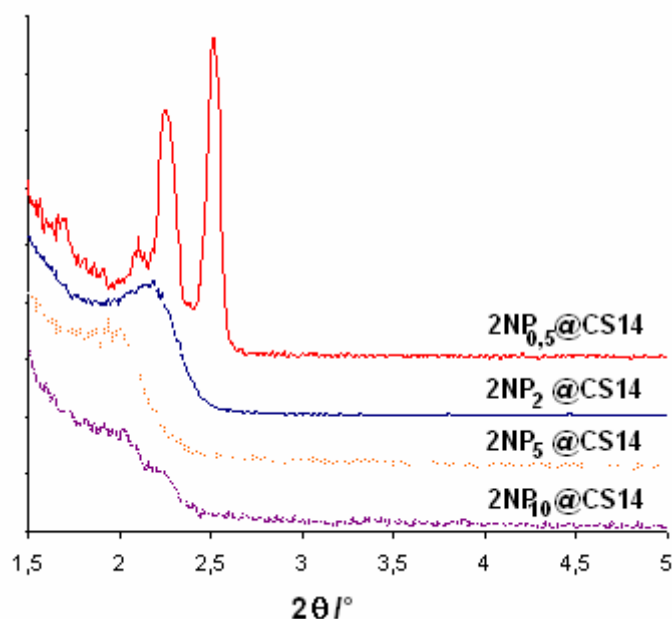
NP	Taille moyenne (nm)	Ecart-type (nm)
<b>2NP</b>	7.7	2.5
<b>3NP</b>	8.2	1.1
<b>4NP</b>	8.0	1.6
<b>5NP</b>	7.8	2.0
<b>6NP</b>	7.5	1.3

**Tableau 4-2** : Tailles moyennes et écart-types des nanoparticules **nNP** ( $n=2-6$ ) avant et après réaction de substitution de ligands.

Par ailleurs, la microscopie a permis de mettre en évidence les différences de mode d'organisation sur une surface de ces différentes nanoparticules (figure 4-12). Les petits ligands (**IV-2**, **IV-4**, **IV-5**, **IV-6**) ont tendance à causer une organisation en grappe, alors que le dodécane-thiol **IV-3**, plus long et possédant une chaîne alkyle favorise un agencement hexagonal, bien connu pour ce type de ligand.<sup>[59]</sup>

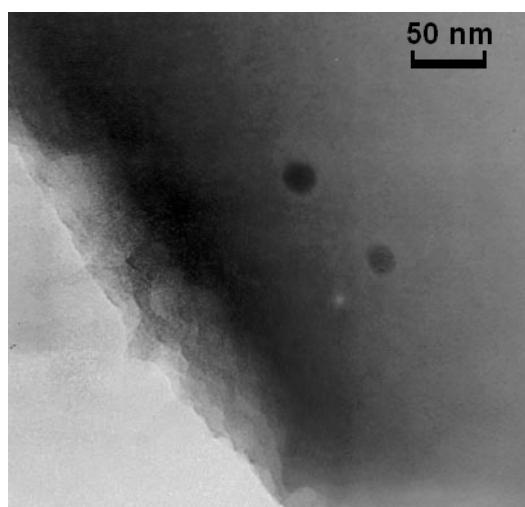
4) Application des nanoparticules stabilisées par les phosphinines à la détection de thiols et de phosphines.<sup>[55]</sup>

En solution, nous avons mis en évidence la possibilité d'associer un déplacement du pic plasmon à un type de ligands (donneur/accepteur). Dans la mesure où la phosphinine, de par ses propriétés, occupe une zone du spectre inusitée (autour de 635 nm dans l'éthanol), les nanoparticules **2NP** semblent être des candidats idéaux pour la synthèse de détecteurs de thiols ou de phosphines. L'idée retenue a été d'élaborer des couches minces de silice mésoporeuse immobilisant les nanoparticules. Ainsi on peut obtenir une bonne accessibilité des analytes à la surface des nanoparticules et une qualité optique suffisante pour observer un signal en transmission, tout en ayant un objet simple d'emploi. Les travaux de Nicole *et al.* sur des capteurs de cations uranyles constituent un bon exemple des possibilités offertes par les films de silice mésoporeuse. Ils étaient fonctionnalisés alors par une dicétone capable de chélater l'ion à capter. La réponse du système est fournie par la modification du spectre UV-visible.<sup>[60]</sup> Dans notre cas, nous avons choisi d'immobiliser les nanoparticules dans un matériau synthétisé "autour" des particules préalablement formées. La synthèse *one-pot* par *evaporation induced self assembly* (EISA)<sup>[61]</sup> est une méthode de choix. Le passage de la synthèse de billes à celle de film par *dip-coating* (cf IV-A-4) a permis de tester l'influence de la forte hydrophobie des nanoparticules sur l'organisation et la stabilité thermique des films, paramètres qui jouent sur la qualité optique et l'accessibilité des films.<sup>[62]</sup> Le sol choisi, décrit par Cagnol *et al.*, fournit de façon reproductible des films de haute qualité optique.<sup>[63]</sup> Le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) est utilisé comme surfactant dans les proportions Si/H<sub>2</sub>O/EtOH/CTAB = 1/5/20,4/0,14. Les nanoparticules sont ajoutées juste avant tirage avec une charge massique (par rapport à la masse de SiO<sub>2</sub> final) de 0,5 ; 2 ; 5 et 10 %. Les films obtenus sont notés **2NP<sub>x</sub>@CS14**, avec x pour la charge massique (CS14 est le nom donné de façon classique à ce type de film au laboratoire de C. Sanchez, en référence au tension-actif, le CTAB et au polymère inorganique, la silice). Le diffractogramme RX aux petits angles de ces films est donné figure 4-13. Pour **2NP<sub>0,5</sub>@CS14**, les deux pics observés sont typiques d'une mésophase cubique. En revanche les échantillons **2NP<sub>x</sub>@CS14** avec  $x \geq 2$  ne présentent pas d'organisation suffisante et ont une mauvaise qualité optique.



**Figure 4-13 :** Diffractogramme RX aux petits angles des films  $2NP_x@CS14$  ( $x=0,5, 2, 5, 10$ )

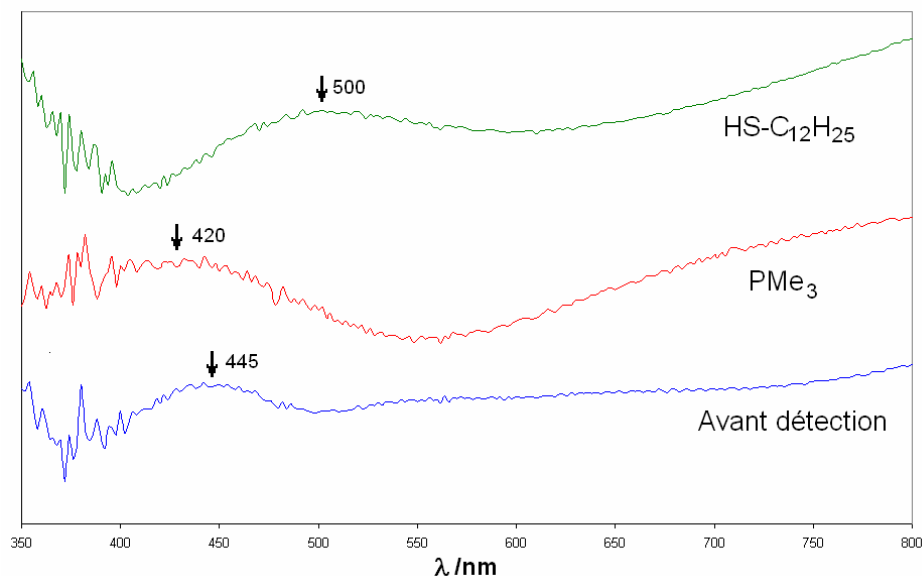
En conséquence, nous avons limité notre étude aux films  $2NP_{0,5}@CS14$ . L'observation en microscopie TEM d'échantillons de films grattés a permis de mettre en évidence la présence des nanoparticules d'or dans la matrice de silice (figure 4-14).



**Figure 4-14 :** Photographie TEM d'un film gratté de  $2NP_{0,5}@CS14$  sur une grille de carbone. La matrice de silice est en gris moyen ici. Deux nanoparticules, plus denses et gris foncé, sont bien visibles. La porosité de la matrice de silice n'est pas observable à cette résolution.

Le spectre UV-visible en transmission du film a également été enregistré. Pour optimiser le rapport signal sur bruit, deux films identiques ont été superposés (figure 4-15). Le pic plasmon observé ici est très déplacé vers les bleus (445 nm) par rapport au pic observé en solution dans l'éthanol (635 nm) : ce résultat n'est pas surprenant puisque l'on sait d'après Mie<sup>[38]</sup> qu'une diminution de la constante

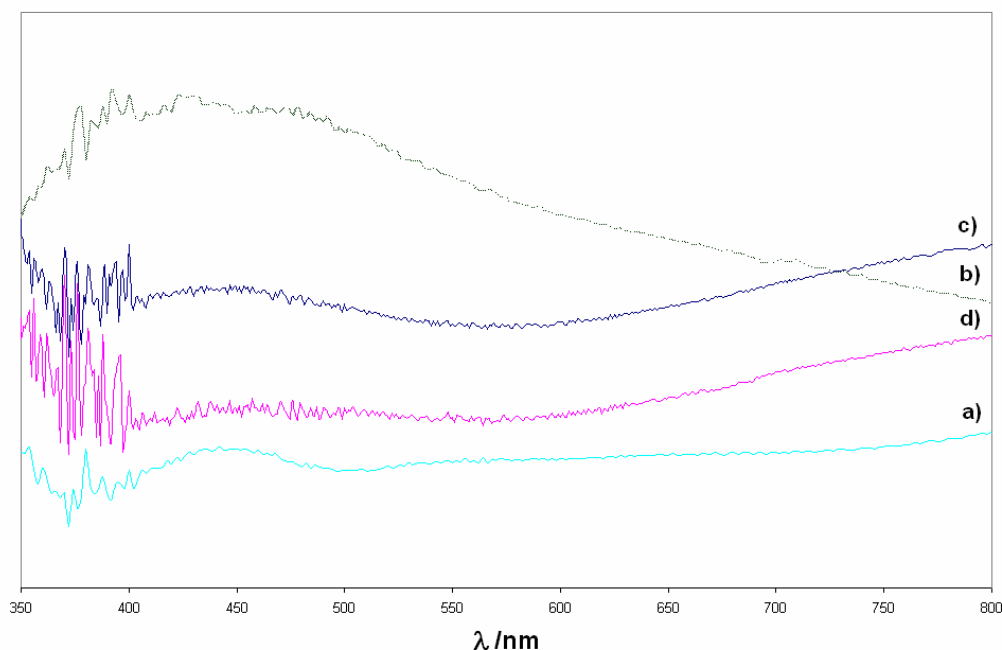
diélectrique du milieu environnant la nanoparticule (de 24 pour l'indice optique de l'éthanol à 3-10 pour la silice amorphe) entraîne un déplacement hypsochrome du pic plasmon.



**Figure 4-15 :** Spectres UV-visible de deux films **2NP<sub>0.5</sub>CS14** superposés. La courbe en bas a été enregistrée avant détection, les deux autres après trempage dans des solutions de **PMe<sub>3</sub>** (**IV-4**) et dodécane-thiol (**IV-3**) respectivement.

Des tests de détection ont été réalisés sur les molécules suivantes : le dodécane-thiol **IV-3**, les phosphines **IV-4** et **IV-5** et le phényl disulfure **IV-7**. Les films ont été trempés une heure sans agitation dans des solutions à 25 ppm dans l'éthanol de chaque molécule. Avec la triphényl phosphine **IV-5**, aucun déplacement du pic plasmon n'est observé. Pourtant on sait par les expériences en solution qu'un déplacement de la phosphinine doit causer un déplacement : ce résultat indique donc que la phosphine n'atteint vraisemblablement pas la surface des particules. Or, il est admis dans le domaine de la catalyse sur supports mésoporeux que les molécules encombrées diffusent mal dans la porosité. <sup>[64]</sup> La triphénylphosphine avec ses groupements phényles est trop volumineuse pour se mouvoir facilement dans un tel environnement mésoporeux à température ambiante. Par ailleurs, le disulfure **IV-7** n'a pas non plus été détecté. Or les disulfures sont sensibles aux attaques nucléophile, <sup>[65, 66]</sup> et on sait que la silice peut agir comme tel : ceci rend impossible la détection des disulfures dans ces conditions. En revanche, le trempage dans les solutions de **PMe<sub>3</sub>** (**IV-4**) et de dodécane-thiol (**IV-3**) provoque un déplacement important du pic plasmon des films (vers 420 nm et 500 nm respectivement – figure 4-15). Alors que la phosphine entraîne un déplacement hypsochrome comme en solution, de façon surprenante, le déplacement causé par le thiol est un déplacement bathochrome. D'après les expériences réalisées en solution, cette observation suggère que la molécule à la surface des nanoparticules est ici un thiolate et non un thiol. Dans la mesure où l'on sait que les nanoparticules immobilisées ont des propriétés catalytiques très différentes des équivalents non supportés (cf IV-A-2), on peut admettre qu'un mécanisme d'élimination d'hydrogène impossible sur les nanoparticules en solution devient ici permis. Cette hypothèse a d'ailleurs été confirmée par les

expériences de recyclage du capteur. Alors que les films ayant servi à la détection de la phosphine **IV-4** voient leur pic plasmon restauré après simple trempage dans une solution de phosphinine, les films ayant détecté le thiol **IV-3** nécessite un traitement supplémentaire, puisque la surface d'or est oxydée. L'objectif a donc été atteint en plaçant le film dans une solution de phosphinine en présence d'un réducteur (le citrate ou sous pression de dihydrogène) (figure 4-16). Ensuite les films ont pu être utilisés pour de nouvelles détections.



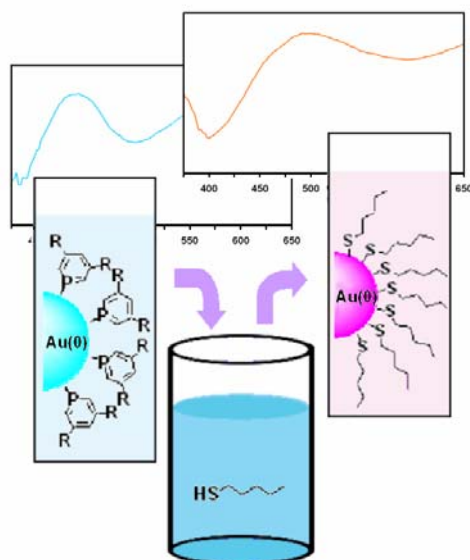
**Figure 4-16 :** Spectres UV-visible des films **2NP<sub>0,5</sub>@CS14** a) avant détection, b) après détection de la phosphine **4** et recyclage dans une solution de phosphinine, puis après détection du thiol **3** et recyclage c) sous pression d'hydrogène ou d) en présence de citrate.

En somme, nous avons produit un capteur présentant les caractéristiques suivantes :

- ✓ La détection est sélective : suivant la fonction, thiol d'une part et phosphine de l'autre le déplacement n'a pas lieu dans le même sens. Ceci provient d'une propriété particulière inhérente à la phosphinine d'être à la fois plus acceptrice qu'une phosphine, sans toutefois oxyder la surface d'or comme le fait un thiol qui se réduit en thiolate.
- ✓ La détection est sélective suivant la taille des molécules. Notre système "filtre" les molécules à détecter et ne retient que les petites, donc les plus volatiles, donc les plus dangereuses.
- ✓ La détection est très sensible : dans le cas du thiol **IV-3** nous avons observé un déplacement complet après 1 min. dans une solution à 5 ppm. Ce résultat n'est pas étonnant puisque les films sont très fins (quelques centaines de nanomètres) et la charge en or faible. La surface totale d'or à saturer est très petite et le seuil de détection aisément atteint à très faible concentration. Un calcul simple révèle que

pour les expériences à 25 ppm, l'analyte à détecter est en excès d'environ 1000 fois par rapport à la phosphinine.

- ✓ Le capteur est recyclable, au moins une fois.



**Figure 4-17 :** Concept de la détection plasmonique de thiol. <sup>®FG</sup>

Le concept de détection plasmonique sur des films mésoporeux présenté ici est nouveau dans le domaine. Les systèmes présentés sont très versatiles et peuvent être adaptés en fonction des applications recherchées. Par exemple, la charge en or pourrait être augmentée en travaillant un peu sur le procédé de synthèse du matériau, ainsi pourrait-on atteindre une détection plus quantitative. En l'état, notre détecteur, trop sensible pour cet usage, est plus adapté à la détection de traces toxiques. La porosité elle-même pourrait faire l'objet d'une étude complète pour avoir des tailles de pores plus grosses. <sup>[67, 68]</sup> Ainsi le capteur pourrait détecter plus de molécules, cette amélioration se faisant au dépend de la sélectivité pour les plus petites.



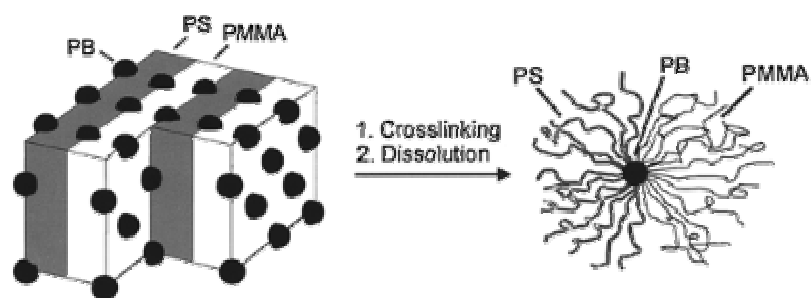
## D. Etude des réactions de substitution partielle de ligands à la surface des nanoparticules. Synthèse de nanoparticules de type *Janus*. Etude des phénomènes de ségrégation de phase à la surface des nanoparticules.

### 1) Introduction bibliographique : les particules ou macromolécules de type *tête de Janus*

Dieu appartenant au panthéon romain, Janus est habituellement représenté avec deux visages tournés dans des directions opposées, pour symboliser le don de "double science" qu'il a reçu de Saturne. Capable d'embrasser le passé et le futur, il est le dieu des portes et en général du commencement de toutes choses. Le premier mois de l'année lui doit d'ailleurs son nom.<sup>[69]</sup> Ce n'est que plus récemment que le dieu bicéphale s'est intéressé à la chimie en soufflant à Casagrande et Veyssié en 1988 l'idée de fonctionnaliser des micro billes (50 $\mu$ m) de verre de façon hydrophobe sur une face, l'autre restant hydrophile.<sup>[70, 71]</sup> Le caractère *Janus* de ces billes a été démontré et leur comportement dans un système biphasique (huile/eau) est distinct de celui de billes totalement hydrophobes ou totalement hydrophiles : elles stabilisent des gouttelettes millimétriques d'eau dans l'huile. De ces travaux, on peut généraliser la définition des nano-objets de type *Janus* de la façon suivante : ce sont des nanoparticules ou des macromolécules faites d'un cœur organique (dendrimères, polymères...) <sup>[72-75]</sup> ou inorganique (oxydes, métaux)<sup>[76-78]</sup> dont la surface présente des fonctionnalités ou est recouverte d'objets répartis de façon bipolaire. Le fait d'induire une bipolarité sur de tels objets présente un grand intérêt : des propriétés d'auto organisation peuvent permettre d'envisager des applications en chimie des matériaux. Par ailleurs, une anisotropie dans des objets si petits, peut causer des propriétés physiques inédites.

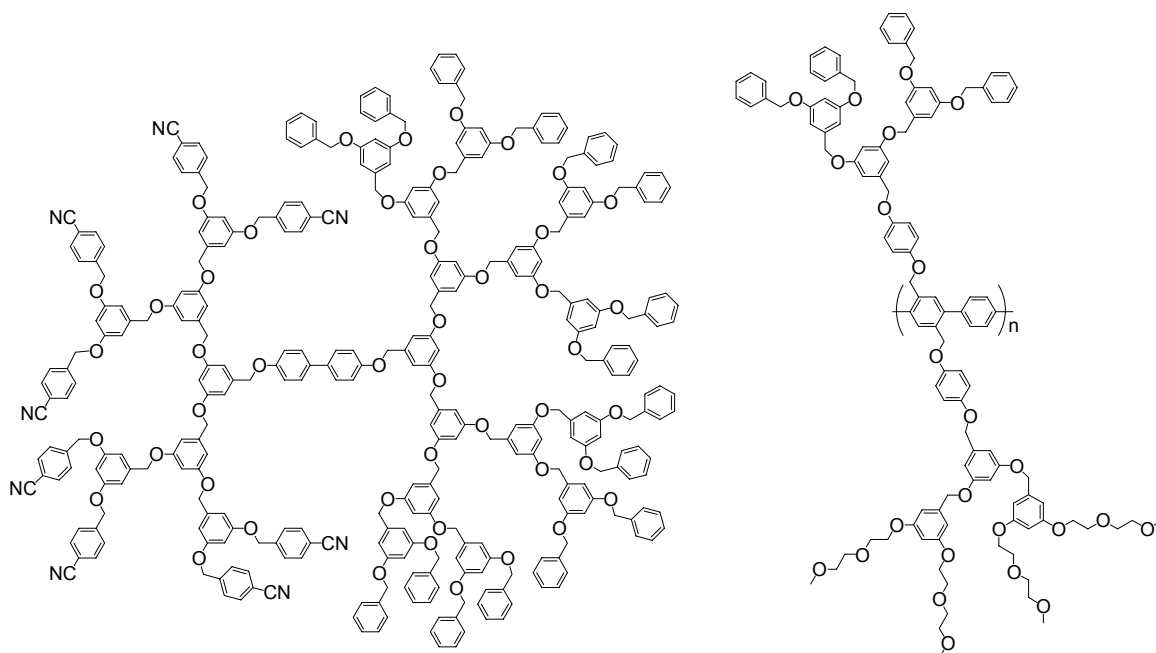


Les macromolécules de type *Janus* ont fait l'objet d'une recherche intense. Des micelles *Janus* ont été synthétisées par le groupe de Müller, en tirant profit des propriétés des copolymères à blocs qui servent en quelque sorte de "moule anisotrope". Un copolymère tribloc (SBM) polystyrène-*block*-polybutadiène-*block*-poly(méthylméthacrylate) sert ici de précurseur, il présente, de par sa synthèse, la structure lamellaire présentée figure 4-18. Après réticulation du copolymère (*i.e.* on polymérise le polybutadiène, qui constitue le cœur de la micelle, avec le PMMA d'un côté et le PS de l'autre) la matrice est dissoute. Il en résulte des micelles *Janus* dont les propriétés tensio-actives permettent d'étudier le diagramme de phase. Au-delà d'une concentration d'agrégation critique, des super-micelles (micelles de micelles) se forment. <sup>[72, 74]</sup>

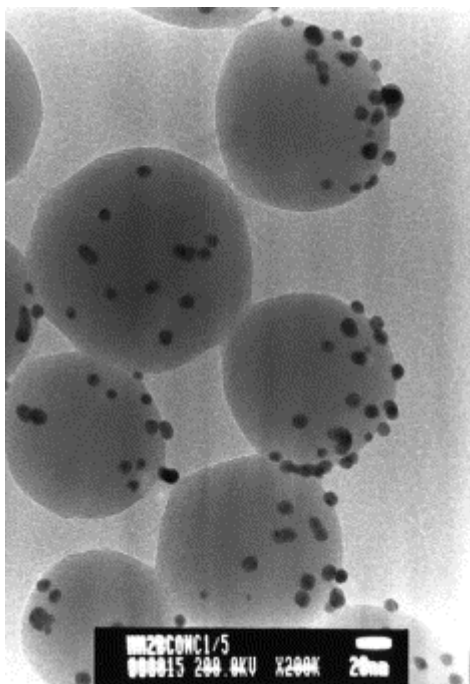


**Figure 4-18** : Représentation schématique de la synthèse d'une micelle Janus.<sup>[72]</sup>

D'autres stratégies ont été utilisées pour avoir accès à des macromolécules *Janus*. Deux hémidendrimères sont synthétisés puis liés par substitution nucléophile pour fournir le dendrimère *Janus*.<sup>[75]</sup> Une stratégie similaire a été exploitée par l'équipe de Schülter pour la synthèse de polymères dendritiques présentant deux hémicylindres distincts.<sup>[79]</sup>



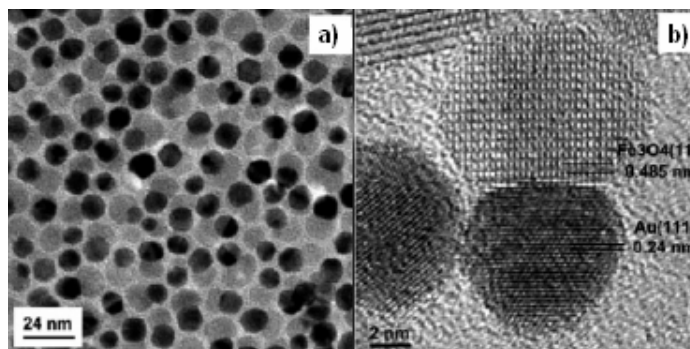
**Schéma 4-6** : Dendrimère Janus (à gauche) et polymère dendritique Janus (à droite).<sup>[75, 79]</sup>



**Figure 4-19 :** Nanosphères de silice Janus fonctionnalisées par des nanoparticules d'or<sup>[77]</sup>

Le concept a aussi été étendu à des nanosphères de silice ou de latex. La fonctionnalité greffée de façon dissymétrique est cette fois des nanoparticules d'or. Takei *et al.* en 1997 utilisent une méthode couramment utilisée de dépôt sur une surface quelconque de billes de latex pour faire de la lithographie : la surface est fonctionnalisée, avec par exemple des nanoparticules, à l'endroit où les billes ne la protègent pas.<sup>[80]</sup> Mais ici, au lieu de s'intéresser à la surface, il récupère les billes ( $\varnothing \sim 20 \mu\text{m}$ ) ainsi habillées d'un seul côté de nanoparticules d'or ( $\varnothing \sim 100 \text{nm}$ ). Ces objets sont très intéressants dans la mesure où ils possèdent un moment dipolaire intrinsèque et donc s'orientent sous champ électrique. La stratégie utilisée en 2000 par Duguet *et al.* consiste à choisir les nanosphères de silice couvertes de fonction  $\text{NH}_2$  ( $\varnothing \sim 100 \text{nm}$ ).<sup>[77, 78]</sup> Ces billes sont ensuite placées à une interface, l'une des deux phases solubilisant les nanoparticules d'or. Les groupements amines sont de bons ligands de ces dernières et s'ancrent sur les nanoparticules. La photo présentée figure 4-19 montre bien l'anisotropie ainsi créée.

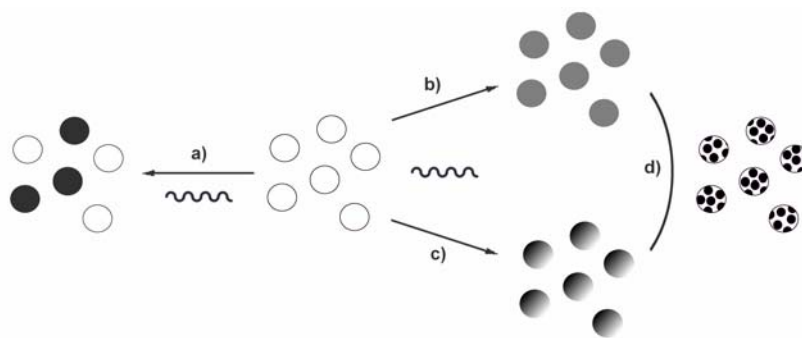
Plus récemment, deux groupes ont simultanément publié les premières *nano-haltères* métalliques, c'est-à-dire des objets constitués de deux nanoparticules de nature différente (une nanoparticule métallique + une nanoparticule d'oxyde ou deux nanoparticules de métaux différents) collées l'une à l'autre. Figure 4-20 sont présentés de tels mixtes  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ ,<sup>[81]</sup> mais des mixtes  $\text{Au-Ag}$  ont également été préparés.<sup>[82]</sup> La synthèse est réalisée par croissance sur des nanoparticules existantes de la seconde nanoparticule. Dans le cas des mixtes  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ , les conditions rendent le greffage suffisamment difficile pour que, une fois le premier germe créé, tout l'or réduit aille grossir ce germe sans essaimer autour, d'où l'anisotropie. Le groupe de Xu utilise quant à lui une interface liquide/liquide pour orienter la croissance de ses NPs mixtes métalliques.<sup>[82]</sup>



**Figure 4-20 :** Photographie TEM des nano-haltères  $Fe_3O_4-Au$  <sup>[81]</sup>

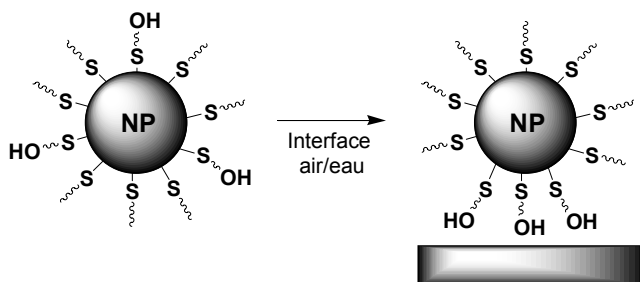
Dans tous les cas de nanoobjets *Janus*, la bipolarité, quel que soit sa cause (interface, propriété intrinsèque de la molécule...) est permanente, puisqu'elle est figée par des liaisons covalentes. Les nanoparticules métalliques de type *Janus*, c'est-à-dire des nanoparticules métalliques dont la couche de ligands présenterait une répartition bipolaire n'ont pas donné lieu, quant à elles, à une telle production. Ceci s'explique assez bien par le fait que les ligands stabilisant une nanoparticule sont labiles (ils s'échangent avec des ligands libres en solution) mais aussi bougent à la surface des nanoparticules. La situation privilégiée alors est la solution la plus stable thermodynamiquement. Contrairement aux *Janus* décrites plus haut, dont la bipolarité est induite, puis figée et où elle est donc "cinétique", une éventuelle *Janus* sur une nanoparticule métallique hors induction extérieure (interface...) serait une *Janus* "thermodynamique", ce qui est une nouveauté en soi. Pour atteindre cet objectif, il faut jouer sur les interactions et les affinités entre ligands pour favoriser une ségrégation de phase qui serait l'équivalent en deux dimensions de la séparation entre deux liquides non-miscibles. Dans ce cadre, il est nécessaire de s'interroger sur ce qui se produit lorsque l'on ajoute sur des nanoparticules stabilisées par des ligands "blancs" une petite quantité de ligands "noirs" (schema 4-7).

a) On peut tout d'abord imaginer la création d'une population bimodale de nanoparticules totalement (ou presque) blanches et noires, même si cette situation est *a priori* peu favorable entropiquement. b) Les ligands peuvent se mélanger à la surface des particules, formant des nanoparticules "grises". c) Les ligands peuvent se ségréger et former des nanoparticules *Janus*, bipolaire. d) Ensuite on peut envisager toutes les combinaisons intermédiaires entre b) et c), avec par exemple des îlots de "noirs" dans les "blancs" ou même des domaines bicontinus.



**Schéma 4-7 :** Résultats possibles suite à l'ajout de ligand "noirs" sur des nanoparticules stabilisées par des ligands "blancs".

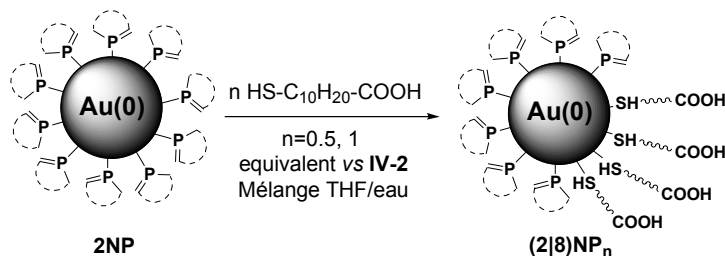
L'anisotropie de type c) peut être induite par le milieu extérieur tel qu'une biphas. En 2004, Brust et son équipe publiait la première preuve d'un tel état.<sup>[83]</sup> Des nanoparticules d'or stabilisées par des thiols à courte chaîne hydrophobes et des thiols hydrophiles à longue chaîne cette fois. La ségrégation se fait à l'interface air/eau et est mise en évidence par spectroscopie GISAX qui mesure une distance plus courte entre nanoparticules, qu'entre les nanoparticules et la phase aqueuse. Là encore l'anisotropie est cinétique : elle est causée par l'interface et rien n'est prédit quant au comportement de ces nanoparticules redissoutes dans un milieu homogène. La synthèse de nanoparticules *Janus* "thermodynamiques" restait donc une gageure.



**Schéma 4-8 :** Première preuve de la synthèse de nanoparticules *Janus* induite par la présence d'une interface.<sup>[83]</sup>

## 2) Expériences d'échange partiel de ligands à la surface des nanoparticules et propriétés d'auto-organisation des nanoparticules *Janus*.

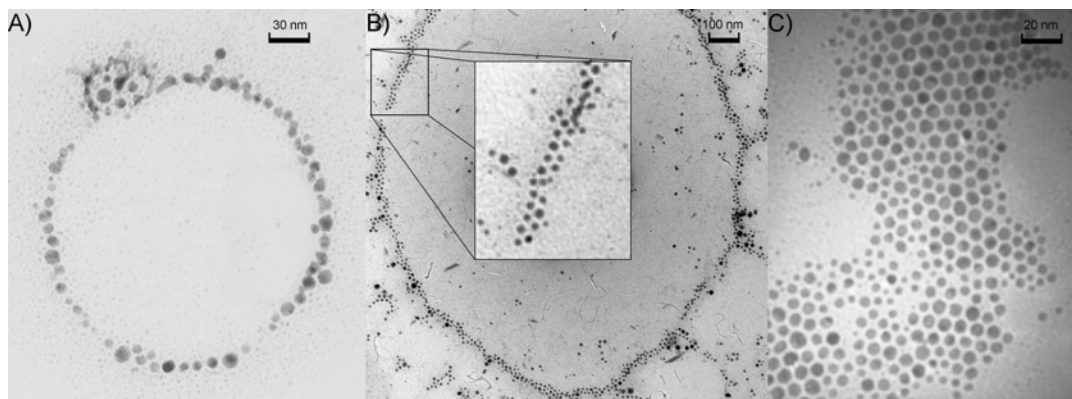
A partir des nanoparticules **2NP** dont la synthèse est décrite au paragraphe 4-B-1, nous avons réalisé un échange partiel de ligands (ici la phosphinine **IV-2**) à la surface des particules. Le ligand choisi est un thiol à longue chaîne hydrophile, l'acide mercapto-undécanoïque **IV-8**, que nous avons placé en proportion 0,5 ou 1 par rapport la phosphinine. Nous avons essayé ces deux proportions car il était difficile d'évaluer la quantité de thiol **IV-8** nécessaire pour déplacer une phosphinine **IV-2**. Nous savions par ailleurs que deux équivalents étaient suffisants dans le cas du dodécane-thiol **IV-3** pour déplacer toute la phosphinine (IV-B-2). Dans la suite de cet exposé, les nanoparticules résultant d'un échange partiel seront notées **(a|b)NP<sub>n</sub>** où **a** est le ligand de départ, **b** le ligand que l'on rajoute et **n** la proportion de ligand **b** rajouté en fonction de **a**.



**Schéma 4-9 :** Synthèse de nanoparticules **(2|8)NP<sub>n</sub>** ( $n=0,5, 1$ ).

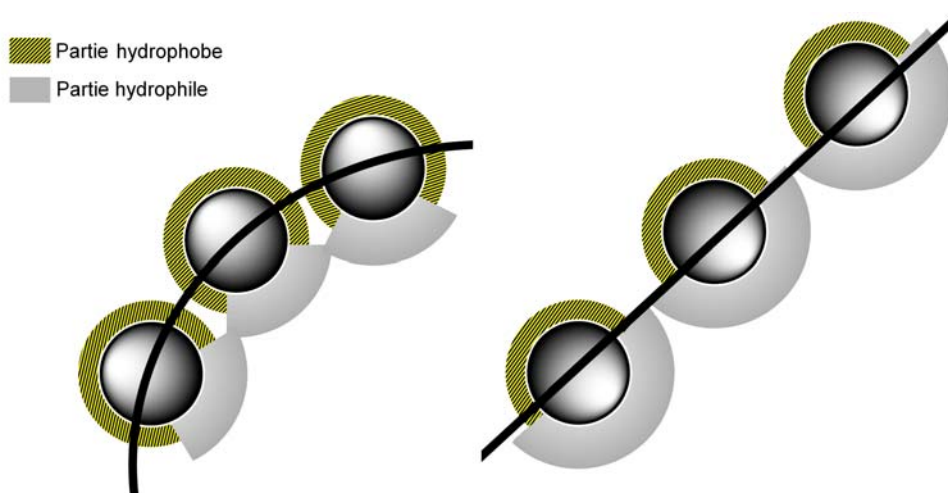
Placées à une interface air/eau ou air/solvant organique, ces particules devraient pouvoir agir comme des surfactants, à l'image des billes de verre de Casagrande.<sup>[71]</sup> Les particules **(2|8)NP<sub>n</sub>** ( $n=0,5 ; 1$ )

ainsi préparées ont été placées dans un mélange THF/eau avec un taux d'eau de  $x=0$  à 50 % (en volume). Une goutte de cette solution a été déposée sur une grille de TEM. Le THF et l'eau sont miscibles, mais du fait de la plus grande volatilité du THF que de l'eau, des gouttelettes d'eau se forment sur la grille au cours de l'évaporation du solvant. En fonction du taux d'eau des résultats différents ont été obtenus (figure 4-21).



**Figure 4-21** : Photographies TEM des particules **(2|8)NP<sub>0,5</sub>** dans un mélange eau/THF, enregistrées avec A)  $x=10\%$ , B)  $x=50\%$ , C)  $x=0\%$

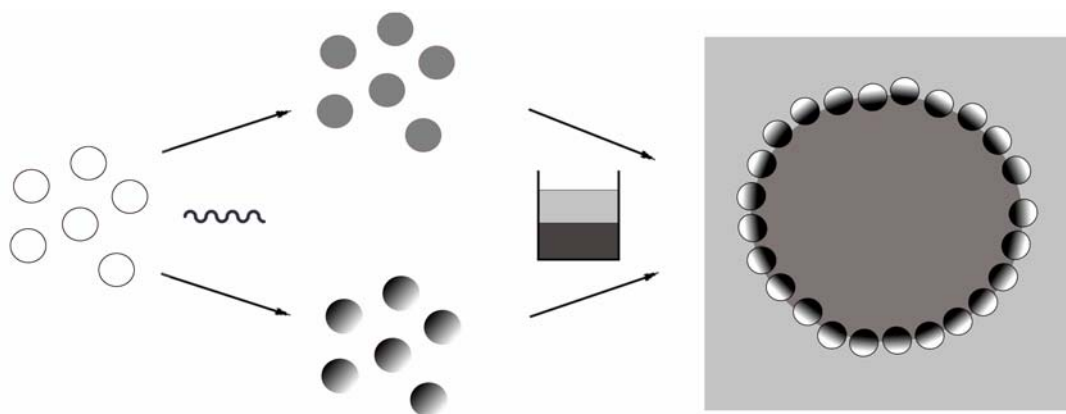
Les échantillons **(2|8)NP<sub>0,5</sub>** correspondants aux proportions d'eau  $x=10\%$  et  $50\%$  présentent des organisations en micelles à deux dimensions (A)) et en vésicules à deux dimensions (B)) respectivement. Les photos montrent clairement dans ces conditions les propriétés tensioactives des particules qui se placent à l'interface air-eau. En l'absence d'eau, elles s'organisent en arrangement pseudo hexagonal : ce mode d'organisation est bien connu pour des nanoparticules entièrement substituées par des thiols à longue chaîne<sup>[59]</sup> et confirme que les figures observées avec l'eau ne sont pas dues à des interactions entre nanoparticules elles-mêmes. Les nanoparticules **(2|8)NP<sub>1</sub>** s'organisent également différemment en présence ou en absence d'eau, mais d'une façon moins marquée que les **(2|8)NP<sub>0,5</sub>**. Cette différence peut s'expliquer en faisant appel à des notions bien connues de la chimie des sols-gels : les tensioactifs ont des propriétés qui dépendent beaucoup de l'encombrement de la partie hydrophobe.<sup>[84, 85]</sup> On peut donc rationaliser les différences d'organisation entre **(2|8)NP<sub>n</sub>**  $n=0,5$  ou  $1$  par le fait que le cas  $n=0,5$  est plus compatible avec le rayon de courbure d'une micelle comme celle de la figure 4-21 A). Une représentation schématique est fournie schéma 4-10 pour aider à la compréhension du phénomène. On a vérifié par ailleurs que les nanoparticules **2NP** et **8NP** stabilisées par un seul ligand ne présentent pas du tout de propriétés tensioactives dans ces conditions.



**Schéma 4-10** : Représentation schématique de l'évolution du rayon de courbure d'une micelle composée de nanoparticules Janus. A gauche, le volume de la partie hydrophile est petit, la micelle peut accommoder une taille petite. A droite, rayon de courbure tendant vers l'infini lorsque la quantité de ligand hydrophile est augmentée.

- 3) Des nanoparticules d'or au caractère *Janus* permanent : une preuve locale de la ségrégation de phase des ligands.

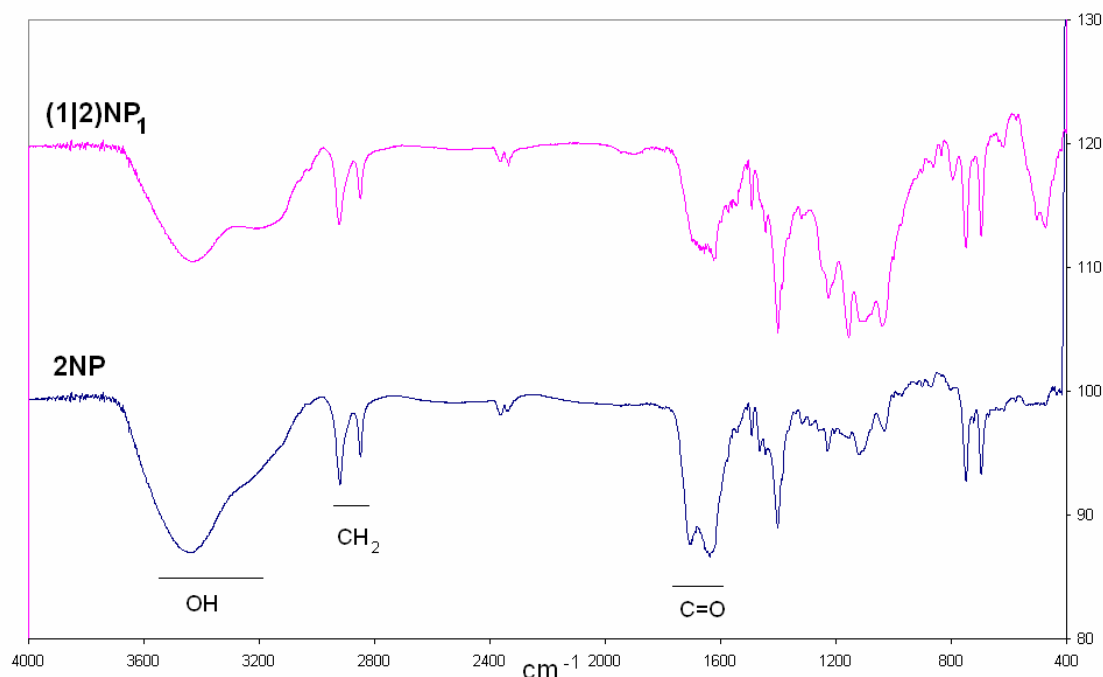
L'équipe d'Allara travaille depuis plus d'une quinzaine d'années sur la mise en évidence de la ségrégation de phase entre ligands proches chimiquement dans les SAM sur films d'or (*self assembled monolayers*, i.e. monocouches organiques déposées sur film métallique). Leurs travaux ont montré entre autres qu'un SAM constitué de deux thiols à longue chaîne alkyle dont les chaînes diffèrent de deux atomes de carbone se ségrègent et créent des domaines quasi cristallins purs.<sup>[86, 87]</sup> Le mélange de deux thiols avec des fonctions un peu différentes, l'hexadécanthiol et le 16-mercaptop hexadécanoate de méthyle permet de mesurer des domaines de cohérence de 5 nm de rayon en moyenne, surface plus grande que celle d'une demi nanoparticule.<sup>[88]</sup> Ces résultats nous ont conduits à nous interroger sur la possibilité que sur nos nanoparticules, qui ne sont jamais du point de vue du ligand que des surfaces d'or avec un rayon de courbure, les ligands se ségrègent SANS apport de l'interface. Cette idée est résumée schéma 4-11 : avons-nous des particules avec des ligands mélangés qui se ségrègent au contact de la biphase (chemin du haut) ou bien avons-nous des *Janus* permanents, préexistant à la biphase (chemin du bas) ?



**Schéma 4-11** : Dessin représentant des nanoparticules non-Janus qui se ségrégent au contact d'une interface (en haut) ou bien des nanoparticules Janus permanentes qui s'organisent au contact de l'interface (en bas).

Une étude d'IR a donc été entreprise sur les nanoparticules supposées *Janus* **(2|8)NP<sub>n</sub>**. Les spectres obtenus pour **(1|8)NP<sub>1</sub>** et **8NP** sont comparables dans la région des elongations  $CH_2$  (figure 4-22). Les deux pics à  $2850$  et  $2920\text{ cm}^{-1}$  peuvent être comparés aux signaux mesurés pour le thiol **IV-8** cristallin pur ( $2850$  et  $2919\text{ cm}^{-1}$ ). Ils sont par ailleurs proches des SAMs fonctionnalisés par l'acide 16-mercaptohexanedécanoïque préparés par Allara *et al.*; ils déduisaient ainsi que les thiols sur SAM se regroupaient en domaine pseudo cristallins.<sup>[89]</sup> La forme même de ces pics d'elongation (même largeur à mi-hauteur de  $30\text{ cm}^{-1}$ ) est identique, ce qui montre le même niveau d'organisation de la couche de thiol. Tout ceci indique clairement que les ligands **IV-1** et **IV-8** se ségrégent en deux phases bien distinctes, le thiol présentant des propriétés comparables à celles qu'il a dans un cristal. Allara *et al.* ont également reporté un dédoublement du pic d'elongation de  $C=O$  accompagné d'un déplacement vers les bleus ( $1699\text{ cm}^{-1}$  pour le thiol cristallin,  $1718$  et  $1741\text{ cm}^{-1}$  pour le SAM fonctionnalisé). Ce phénomène a été rationalisé par la présence des liaisons hydrogène entre les thiols, mais ces liaisons sont différentes de celles observées dans les dimères d'acides carboxyliques. Dans notre cas, nous observons un dédoublement et un déplacement vers les zones de plus basse énergie ( $1707$  et  $1637\text{ cm}^{-1}$ ). Il semble que nous ayons également des liaisons hydrogène, mais le déplacement vers les rouges reste inexpliqué. De la même façon, nous ne savons comment rationaliser des elongations OH trop élevées ( $3446$  et  $3220\text{ cm}^{-1}$ ) pour des OH participant à des liaisons hydrogène.

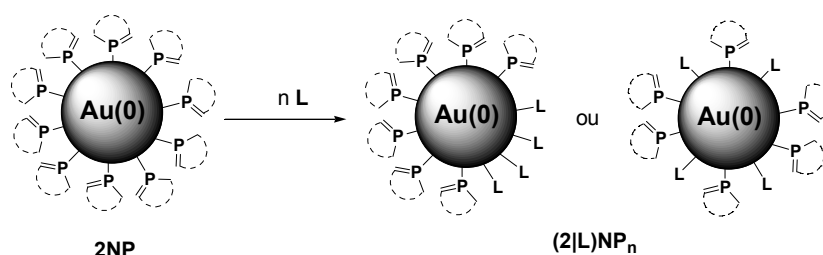




**Figure 4-22 :** Spectres IR des nanoparticules Janus  $(1|2)NP_1$  et non Janus  $2NP$ .

- 4) Des nanoparticules d'or au caractère *Janus* permanent : propriétés optiques en solution et preuve macroscopique de la ségrégation de phase.

Pour compléter notre étude et analyser les propriétés globales des particules synthétisées, il était nécessaire d'avoir recours à une spectroscopie macroscopique en solution. La transmission dans le domaine du visible où apparaît le pic plasmon des nanoparticules d'or nous semblait être une spectroscopie intéressante. Nous avons donc entamé une étude portant sur plusieurs ligands : le dodécane-thiol **IV-3**, l'acide mercapto-undécanoïque **IV-8** et le thiophénol **IV-9**.



**Schéma 4-12 :** Synthèse de nanoparticules  $(2|L)NP_n$  ( $0 \leq n \leq 2$ ,  $L = \text{IV-3, IV-8 et IV-9}$ ).

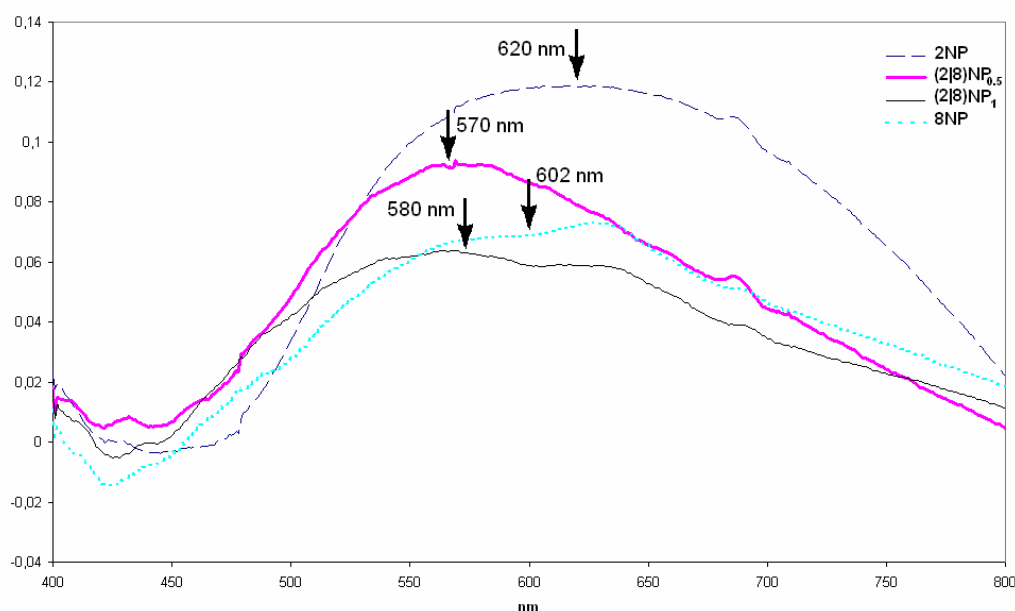
Les spectres visible dans le THF des particules  $(2|3)NP_n$  et  $(2|9)NP_n$  ( $n=0,5, 1$ ) ont été enregistrés. Les maxima des pics plasmon pour les nanoparticules obtenues par échange partiel de ligands sont :

- ✓ dans le cas des ligands **IV-2** et **IV-9**, intermédiaires entre les pics plasmon des particules totalement substituées **IV-2** ou **IV-9** (figure 4-23).

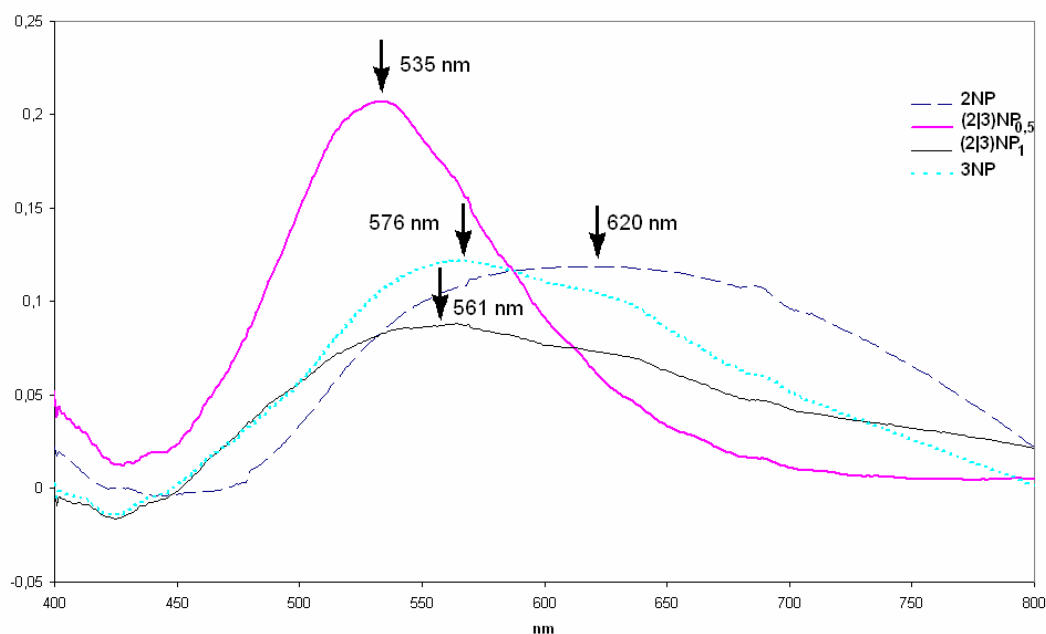
- ✓ dans les cas des couples de ligands (**IV-2**, **IV-3**) et (**IV-2**, **IV-8**), beaucoup plus décalés vers les bleus que les pics plamon des particules totalement substituées **IV-2**, **IV-3** et **IV-8** (figure 4-24 et 25).

La théorie du pic plasmon<sup>[38]</sup> prévoit que les effets des ligands jouent à la fois sur le milieu diélectrique environnant et sur les échanges électroniques. Une substitution partielle et centrosymétrique de ligands doit impliquer de moyenner les différents effets. Le pic plasmon dans ce cas doit se situer entre les pics des nanoparticules pures. Ce raisonnement conduit à déduire des spectres visible que :

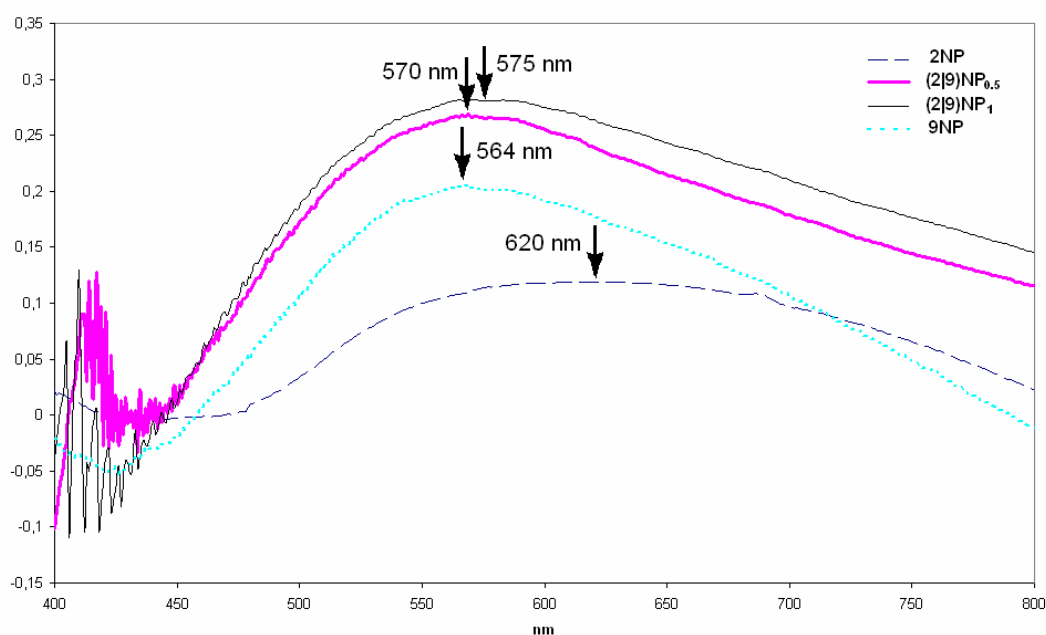
- ✓ dans le cas des ligands **IV-2** et **IV-9**, les ligands sont répartis de façon en moyenne uniforme et mélangée.
- ✓ dans les cas des couples de ligands (**IV-2**, **IV-3**) et (**IV-2**, **IV-8**), les ligands ne sont pas répartis de façon homogène, ils se sont donc ségrégés.



**Figure 4-23 :** Spectres visibles dans le THF des particules **(2/9)NP<sub>n</sub>** ( $n=0,5 ; 1$ ), **2NP** et **9NP**.

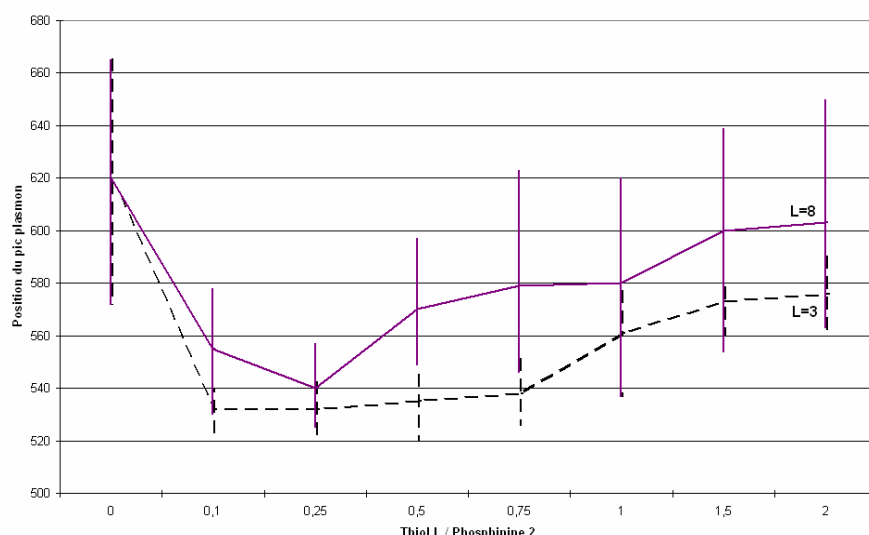


**Figure 4-24 :** Spectres visibles dans le THF des particules  $(2/3)NP_n$  ( $n=0,5 ; 1$ ),  $2NP$  et  $3NP$ .



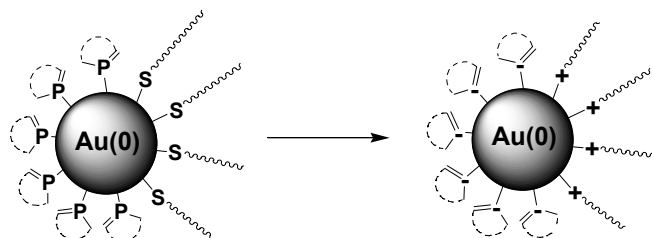
**Figure 4-25 :** Spectres visible des nanoparticules  $2NP$ ,  $(2/8)NP_n$  ( $n=0,5 ; 1$ ),  $8NP$ .

Dans le but de mieux comprendre encore le phénomène, nous avons procédé à des substitutions partielles avec des taux de substitution  $n$  prenant les valeurs suivantes : 0,1 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1 ; 1,5 ; 2. Les positions des maxima des pics plasmon sont données en fonction de  $n$  pour les particules  $(2/L)NP_n$ , avec les ligands thiols  $L = \text{IV-3}$  et  $\text{IV-8}$ . Pour ces thiols à longue chaîne, on observe que le maximum du déplacement vers les bleus est obtenu avant 0,5, pour 0,25 équivalent.



**Figure 4-26 :** Position des maxima des pics plasmon de  $(2/L)NP_n$ , en fonctions du taux de substitution  $n$  et avec  $L = \text{IV-3, IV-8}$ . Les barres d'erreur rendent compte de la largeur des pics plasmon à 95 % de la maximum.

Pour expliquer ces résultats, supposons que les ligands autour des nanoparticules se sont ségrégués. Les ligands phosphinine et thiol ont des comportements électroniques différents vis à vis de la surface, les premiers étant  $\pi$ -accepteurs, les seconds plutôt  $\sigma$ -donneurs. En conséquence les ligands thiols sont plutôt chargés positivement, tandis que les phosphinines seraient plutôt chargées négativement (schéma 4-15).



**Schéma 4-13 :** Représentation schématique de l'organisation dipolaire autour de la nanoparticule.

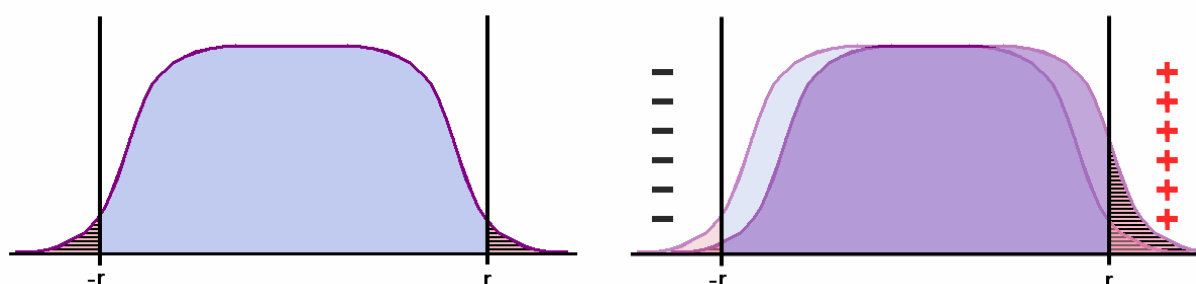
Pour étayer cette vision, nous avons réalisé des calculs DFT sur des complexes linéaires d'or(I) chlorure. Ces complexes étant moléculaires, le degré d'oxydation différent de celui des atomes d'une surface, nous nous limiterons ici à tirer des informations relatives. Nous avons optimisé les structures avec la fonctionnelle B3LYP<sup>[90, 91, 92]</sup> et une base tout électron, 6-311+G\*, sur les atomes du groupe principal et une base à pseudo potentiel (LanL2dz)<sup>[93]</sup> munis de polarisation (orbitales f) pour l'or.<sup>[94]</sup> Un calcul de charge NBO sur ces structures a été effectué. Nous avons choisi les ligands suivants :  $PH_3$ ,  $PMe_3$ ,  $PPh_3$ , le méthanethiol, l'éthanethiol et la phosphinine parente. La somme de la charge sur l'ensemble du ligand est donnée pour chacun dans le tableau 4-3.

Ligand (L)	PH <sub>3</sub>	PMe <sub>3</sub>	PPh <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> SH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SH	PC <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
Somme de la charge sur le ligand	0,22957	0,32394	0,2832	0,22439	0,22411	0,21824

**Tableau 4-3 :** Charge NBO sur les ligands dans les complexes ClAuL.

On remarque que les phosphines PMe<sub>3</sub> et PPh<sub>3</sub> ont une charge significativement plus importante que les thiols choisis. En revanche, la différence entre les thiols et la phosphinine est plus ténue, la tendance confirmant toutefois le caractère plus accepteur de la phosphinine. Ces résultats doivent être regardés avec prudence car les comparaisons des charges NBO sur des hétéroatomes différents ne sont pas toujours pertinentes. Des calculs plus poussés sont en cours sur des vraies surfaces d'or.

Du fait de la présence de cette répartition de charge non centrosymétrique autour de la particule, le nuage électronique à l'intérieur de la nanoparticule va être déplacé, son barycentre n'étant plus confondu avec celui du réseau cationique. Au regard du profil de distribution de charge au bord des particules, ce déplacement entraîne la "sortie" d'une plus grande quantité d'électrons qu'il n'en fait entrer (figure 4-27). Ce phénomène de *spill-out* est à rapprocher de ce qui se produit lorsque l'on réduit la taille de la nanoparticule et que, en proportion, plus d'électrons sont "dehors" : or on sait d'après la théorie de Liebsch que pour les métaux nobles, ce cas conduit à un déplacement hypsochrome (cf IV-A-3).

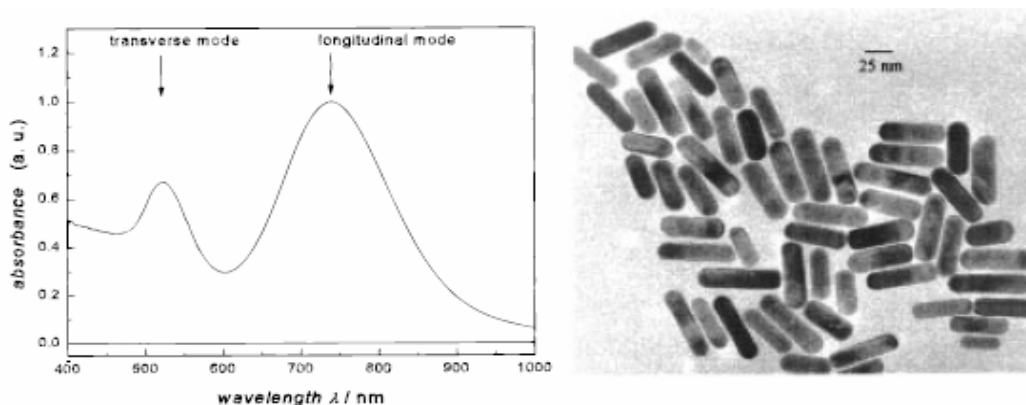


**Figure 4-27 :** Représentation schématique de la densité électronique dans une nanoparticule de rayon  $r$  centrosymétrique à gauche, Janus à droite. La zone hachurée représente la densité hors du réseau cationique.

#### 5) Immobilisation directionnelle de nanoparticules *Janus*.

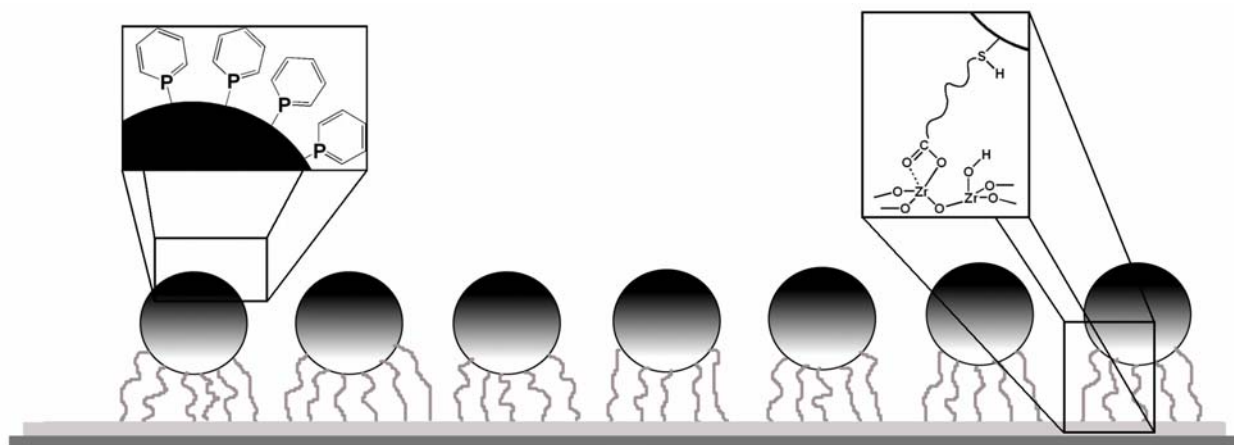
La répartition bipolaire des ligands autour des nanoparticules *Janus* implique une anisotropie du nuage électronique. Or le pic plasmon s'est révélé sensible aux anisotropies de forme dans les nanoparticules. Par exemple le spectre visible de nano-bâtonnets d'or présente deux pics caractéristiques des modes longitudinaux et transverses (figure 4-28).<sup>[95]</sup> Dans le cas des nanoparticules *Janus*, la forme du nuage devrait entraîner un phénomène similaire. Or au regard de la largeur de ce pic et si l'effet est fin, un dédoublement ne sera pas observable. Nous avons donc entrepris d'immobiliser sur un film les nanoparticules *Janus* de sorte que tous les dipôles soient

parallèles les uns aux autres. Ainsi il sera possible de regarder en transmission le spectre visible des nanoparticules dans une direction privilégiée, pour sommer les effets.



**Figure 4-28 :** Spectre visible (à gauche) de nano bâtonnets d'or (photographie TEM à droite).<sup>[95]</sup>

Pour ce faire, nous avons recouvert un substrat de verre d'une fine couche de zircone par *dip-coating* (proportions : Zr/PEO/H<sub>2</sub>O/EtOH = 1/0,05/10/120). Cette plaque a ensuite été trempée dans une solution contenant les nanoparticules amphiphiles **(2|8)NP<sub>0,5</sub>**. Les fonctions acides des ligands **IV-8** vont pouvoir réagir avec la surface pour former des liaisons chimiques fortes entre la couche et les particules (coordination des carboxylates des ligands sur les atomes de zirconium de surface). On obtient ainsi une monocouche de particules dont l'orientation a été dirigée par réaction chimique. Le film est noté **(2|8)NP↑@ZrO<sub>2</sub>**.



**Schéma 4-14 :** Schéma des films **(2|8)NP↑@ZrO<sub>2</sub>**.

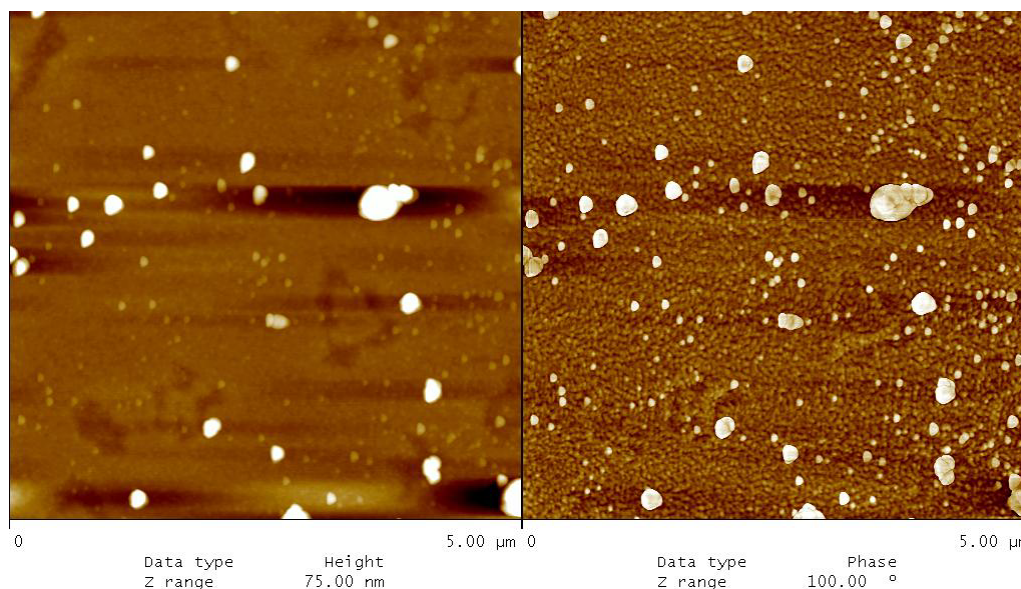
Les films ainsi obtenus ont été observés par MEB (Microscopie Electronique à Balayage) à effet de champ (Figure 4-29). Cette microscopie a une résolution trop faible pour bien visualiser les nanoparticules. Nous avons donc complété cette analyse par une étude en microscopie AFM (Microscopie à Force Atomique). L'image (Figure 4-30) montre clairement des nanoparticules de petite taille (de l'ordre de grandeur de ce qui a été synthétisé) et des gros amas (de l'ordre de la centaine de nm en taille). Ces derniers résultent vraisemblablement de l'agglomération de particules plus petites :



il n'est pas très surprenant de voir un tel phénomène survenir dans la mesure où les ligands thiol acide qui protège la surface du côté de la plaque sont certainement comprimés par les liaisons chimiques formées avec la surface de zircone, ce mouvement entraînant une moins bonne protection des particules.



**Figure 4-29 :** Photographie MEB à effet de champ des films  $(2|8)NP^{\uparrow}@ZrO_2$ , les nanoparticules sont visibles en blanc.

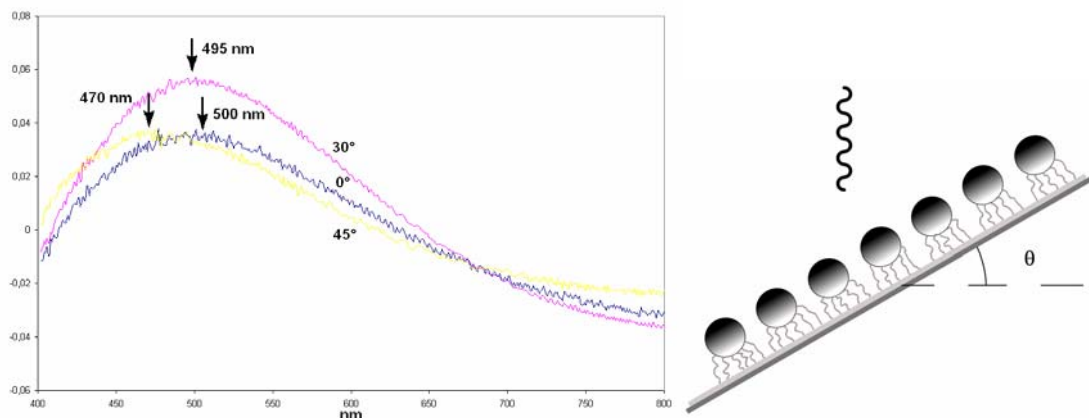


**Figure 4-30 :** Photographie AFM les films  $(2|8)NP^{\uparrow}@ZrO_2$ , les nanoparticules sont visibles en blanc.

Par ailleurs tout mécanisme d'agglomération ayant lieu dans ce cas à deux dimensions, il sera plus rapide qu'en solution. En revanche ces amas sont peu nombreux en regard de la quantité de petites

particules et nous approximerons le comportement optique général des films à celui des petites particules. Par ailleurs, les NPs sont suffisamment éloignées deux à deux pour que, si effets il y a, ils ne soient pas attribués à un couplage entre nuages électroniques voisins.<sup>[96]</sup>

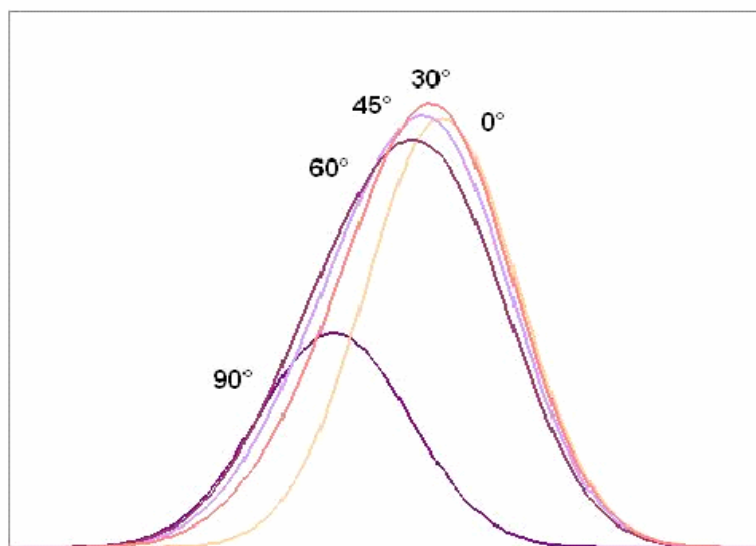
Les spectres visible ont ensuite été enregistrés en fonction de l'angle d'incidence  $\theta$  (angle que forme la plaque avec le plan normal de l'onde). Les résultats sont présentés figure 4-31.



**Figure 4-31 :** Spectres visible enregistrés en fonction de l'angle  $\theta$  sur le film  $(2/8)NP@ZrO_2$  et définition de cet angle.

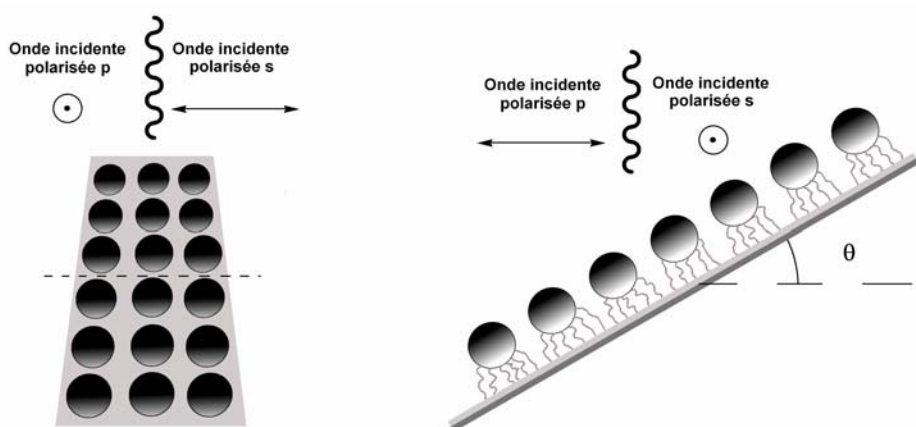
La rotation de la plaque de verre de  $\theta = 0$  à  $45^\circ$  est caractérisée par un déplacement hypsochrome accompagné d'une augmentation de l'intensité du pic puis d'une diminution de celle-ci. Pour expliquer ce résultat nous avons fait l'hypothèse suivante : il existe deux fréquences propres, caractéristiques du mode orthogonal à la plaque d'une part (mode dans la direction du *spill-out*), et des deux modes colinéaires à la plaque et nous supposons que la première fréquence est supérieure à la seconde. Lorsque l'onde incidente est normale à la plaque ( $\theta = 0$ ), seules les modes colinéaires sont excités, le pic est plutôt rouge. Lorsque  $\theta > 0$ , le mode orthogonal commence à entrer en jeu : l'intensité du signal augmente et le pic se déplace vers les bleus. Une simulation très simple permet de mettre ce phénomène en évidence. Deux gaussiennes  $G_1$  et  $G_2$  de même largeur mais dont la position est différente sont utilisées. On trace la gaussienne  $G = \cos\theta G_1 + 2 \sin\theta G_2$  pour différentes valeurs de  $\theta$ . Le résultat présenté figure 4-32 est conforme à l'expérience, c'est-à-dire qu'on observe un déplacement vers les bleus concomitant avec une augmentation puis une diminution de l'intensité du pic.



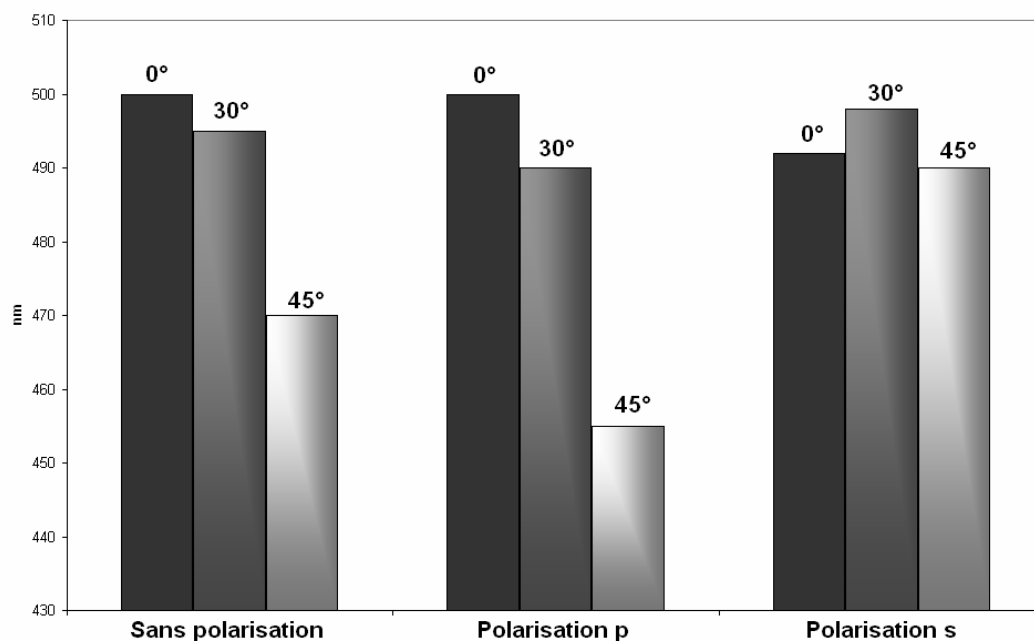


**Figure 4-32 :** Spectres UV-visible simulés de la plaque de zircone fonctionnalisée.

Pour comprendre mieux encore ce phénomène, nous avons utilisé une source de lumière incidente polarisée. Une telle lumière permet d'exciter de façon privilégiée un mode souhaité, puisque les champs électrique et magnétique oscillent dans une direction fixe. Les orientations des polarisations sont représentées schéma 4-15. Quelle que soit la polarisation, à  $\theta = 0$ , seul l'un des mode colinéaires est excité. Lorsque l'on augmente  $\theta$ , en polarisation p, la composante orthogonale apparaît. Dans le cas de la polarisation s, seul le mode colinéaire est excité. Les positions des pics plasmon en fonction de  $\theta$  et de la polarisation sont données dans le diagramme figure 4-33. On constate que le déplacement est pratiquement inexistant lorsque l'on est sous polarisation s. En revanche, il est plus spectaculaire encore avec la polarisation p que sans polarisation : la polarisation p coupe un mode colinéaire (qui ne cause pas de déplacement) et le phénomène est donc accentué.



**Schéma 4-15 :** Représentation schématique de l'orientation du champ électrique oscillant de l'onde incidente suivant la polarisation s ou p. A gauche vue de la plaque par devant, à droite vue en coupe.



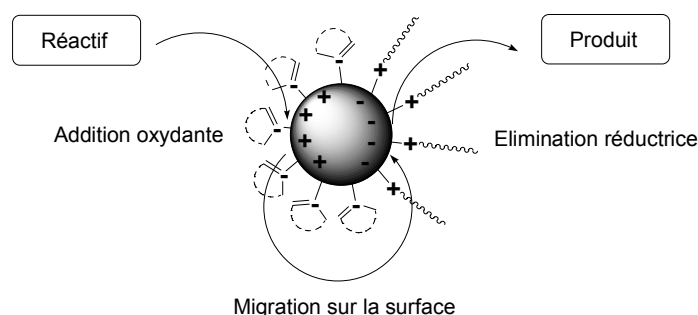
**Figure 4-33 :** Position des pics plasmon pour différentes valeurs de l'angle  $\theta$  et en fonction de la polarisation.

Ces expériences nous ont donc permis de mettre en évidence le fait que la bipolarisation de la couche de ligands autour de la nanoparticule induisait une anisotropie du nuage électronique. Cette anisotropie est la cause de l'apparition de deux fréquences propres d'oscillation, l'une dans le sens du *spill-out*, l'autre dans les deux directions orthogonales. La lumière polarisée permet par ailleurs d'attester que le déplacement est bien corrélé à la direction du champ électrique oscillant.

## E. Conclusions et perspectives

Ce travail a permis de mettre en évidence les propriétés particulières de la phosphinine dans le cadre d'une chimie totalement nouvelle. La chimie des nanoparticules était jusqu'alors dominée par des ligands  $\sigma$ -donneurs et nous avons su révéler le potentiel d'un ligand plus  $\pi$ -accepteur. Du fait de ce comportement, la phosphinine est un bon ligand pour obtenir un pic plasmon très déplacé vers les rouges, ce qui pour certaines applications telles que l'optique non linéaire est une donnée requise. En effet, pouvoir obtenir un film très chargé en nanoparticules et possédant un pic plasmon dans le proche *infra* rouge pourrait permettre de produire un signal plus énergétique à partir d'un rayon peu coûteux en énergie. De plus la phosphinine permet d'avoir avec des nanoparticules sur silice qui ont un déplacement plasmonique intermédiaire entre celui de nanoparticules stabilisées par des thiols (en fait des thiolates) et stabilisées par des phosphines. Ceci confère à notre capteur une sélectivité tout à fait originale. Par ailleurs, de par ses propriétés électroniques inégalées, la phosphinine a vraiment permis d'exalter l'impact sur le pic plasmon de la formation de nanoparticules *Janus*. En effet, il est certain que de nombreux groupes ont déjà synthétisé des particules *Janus*, puisqu'ils ont réalisé des échanges partiels entre ligands dont les fonctions sont au moins aussi différentes que les ligands présentés ici (fonction alkyle / aromatique...). Mais ils leur était difficile de détecter un effet sur le plasmon puisque, la plupart du temps les mélanges étaient réalisés avec des molécules possédant des groupements d'attache sur la surface similaires (souvent des thiols), qui donc ont des comportements électroniques vis-à-vis de la nanoparticule comparables : le nuage électronique était donc peu déplacé vers l'extérieur de la nanoparticule.

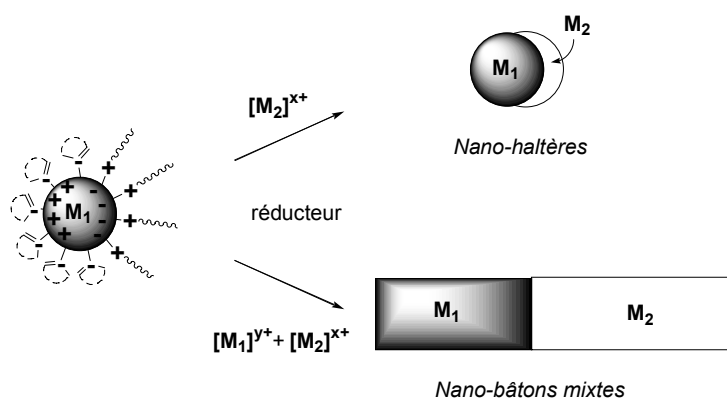
Les NPs *Janus* synthétisées, pourraient avoir des applications très variées et intéressantes. Tout d'abord, en bons chimistes de coordination, nous pouvons penser à la catalyse. En effet, du fait de la répartition de charge dipolaire à la surface de la nanoparticule, on dispose d'un objet qui a formellement une face réductrice et une oxydante.



**Schéma 4-16 :** Présentation du concept de nano-usine catalytique.

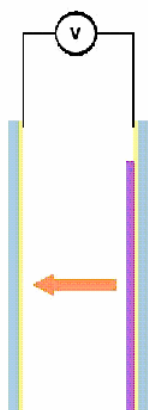
Il a d'ailleurs été démontré que les nanoparticules sous champ électrique ont des propriétés catalytiques qu'elles n'ont pas en son absence (cf IV-A-2).<sup>[27]</sup> On pourrait par exemple suggérer une catalyse d'hydroformylation puisqu'elle procède *via* un mécanisme qui est initié par une étape d'addition oxydante et clos par une élimination réductrice.<sup>[97]</sup> On sait par ailleurs l'affinité de l'or pour les alcynes alors, pourquoi ne pas essayer ? Une telle activité constituerait une preuve supplémentaire

en soi de la ségrégation des ligands à la surface de la nanoparticule. Si l'on trouve une réaction catalytique pertinente pour ce problème, on pourra ensuite étudier la cinétique de l'approche des réactifs sur une face ou sur l'autre. Pour ce faire il faudrait choisir des ligands de surface aux propriétés hydrophiles/hydrophobes identiques à celles du substrat, ou au contraire antagonistes. On pourrait ainsi mettre en évidence l'attaque préférentielle d'un coté (par exemple du coté pauvre en électrons pour une addition oxydante). De telles particules *Janus* pourraient également être utilisées comme *synthons* pour la synthèse d'analogues des *nano-haltères* présentées au paragraphe IV-D-1 (nano-objet résultant de la fusion de deux nanoparticules de nature différente). En effet en utilisant à la fois les propriétés des ligands eux-mêmes et la répartition de charge, on pourrait favoriser la croissance d'une hémicoquille d'un métal  $M_2$  sur une nanoparticule d'un ligand  $M_1$ . Il devrait même être possible de réaliser des *nano-bâtons* de deux métaux différents par croissance à partir de germes *Janus*, à l'instar de ce que fait le groupe de Murphy avec un unique métal.<sup>[9]</sup> En jouant sur les potentiels rédox de chaque couple mis en présence, on devrait favoriser la croissance de chaque métal d'un seul côté.



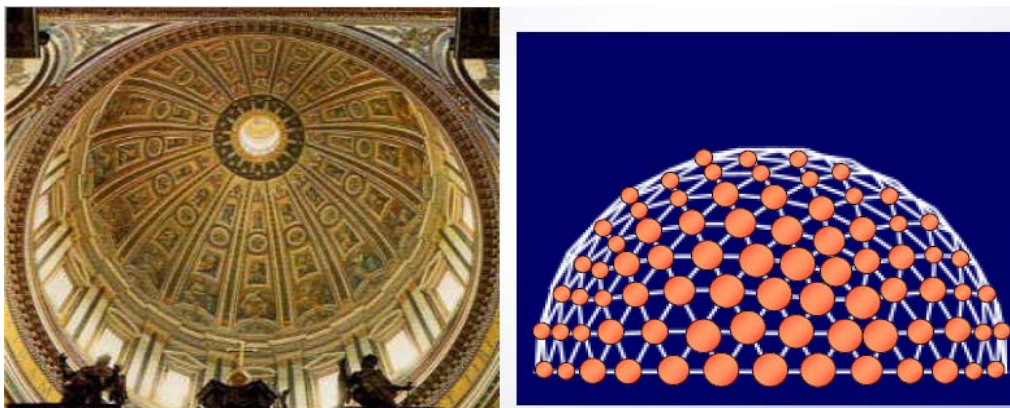
**Schéma 4-17 :** Synthèse potentielle de nano-haltères et de nano-bâtons mixtes à partir des nano Janus.

La répartition de charge bipolaire autour de la nanoparticule pourrait également être exploitée d'un point de vue physique : sous l'effet d'un champ électrique extérieur, les nanoparticules *Janus* devraient s'organiser. Deux situations sont possibles : soit la répartition de charge autour la nanoparticule conduit à l'orienter parallèlement au champ, soit plus vraisemblablement les ligands vont migrer à sa surface pour générer une répartition dipolaire parallèle au champ. Dans tous les cas, les nanoparticules devraient former des chapelets suivant les lignes de champ. Un montage peut être envisagé pour figer de telles colonnes dans une matrice inorganique (Figure 4-34). Des plaques de verre couvertes d'un revêtement d'ITO (oxyde d'indium dopé à l'étain, matériau transparent et conducteur) seront utilisées pour obtenir un champ homogène. On choisira comme matrice inorganique l'oxyde de titane qui sèche lentement en atmosphère humide et va donc laisser le temps aux nanoparticules de s'orienter.



**Figure 4-34 :** Montage proposé pour mettre en évidence l'orientation des nanoparticules dans un champ électrique.

Enfin, les propriétés tensio-actives des nanoparticules de type Janus pourraient être exploitées pour la synthèse de nouveaux matériaux hiérarchiques. Il faudrait pour cela utiliser des ligands hydrophobes très longs et volumineux et des ligands hydrophiles plus courts. L'étude du diagramme de phase des particules obtenues serait intéressant en soi. On pourrait ensuite utiliser de telles micelles pour polymériser une matrice inorganique autour. L'échange de ligands à la surface des nanoparticules serait alors possible, le choix des ligands étant motivé par les applications visées pour ces matériaux. On pourrait ainsi disposer d'un matériau macroporeux dont les pores seront tapissés de nanoparticules de taille homogène et organisées entre elles, à l'image du dessin de la figure 4-35. Une telle organisation évoque fatalement des pavages plus artistiques de la sphère comme celui du plafond de la coupole de St Pierre de Rome...



**Figure 4-35 :** A gauche, plafond de la coupole de St Pierre de Rome, à droite représentation schématisée d'un pore tapissé de nanoparticule d'or.

Des applications catalytiques pourraient être envisagées bien sûr, mais des propriétés électronico-mécaniques sont également attendues. On sait en effet que la compression d'une monocouche de nanoparticules entraîne une augmentation de la conductivité.<sup>[98]</sup> Qu'en serait-il d'un matériaux, poreux donc très léger, qui contient un réseau de nanoparticules ordonnées à trois dimensions ?

Dans tous les cas, une étude théorique sérieuse des interactions électroniques entre ligands et nanoparticules est requise. Les calculs sur surface commencent à se développer <sup>[99]</sup> et il y a fort à parier que l'avenir apportera des réponses aux questions laissées en suspens dans ce travail.

## F. Références bibliographiques

- [1] M. C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293-346.
- [2] <http://www.thebritishmuseum.ac.uk/science/lycurguscup/sr-lycugus-p1.html>, British Museum, **2005**.
- [3] [http://www.tintechnology.biz/tintechnology/tintechnology.aspx?page\\_id=2379&SelectMenu\\_ID=311](http://www.tintechnology.biz/tintechnology/tintechnology.aspx?page_id=2379&SelectMenu_ID=311), Tin Technologie, **2004**.
- [4] R. A. Zsigmondy, in *Nobel Lecture*, **1925**.
- [5] S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, E. Duguet, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2161-2175.
- [6] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, 55-75.
- [7] M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D. J. Schiffrin, C. Kiely, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1995**, 1655-1656.
- [8] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1994**, 801-802.
- [9] A. Gole, C. J. Murphy, *Chem. Mat.* **2004**, *16*, 3633-3640.
- [10] D. B. Yu, V. W. W. Yam, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13200-13201.
- [11] T. K. Sau, C. J. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8648-8649.
- [12] G. Schmid, R. Pfeil, R. Boese, F. Bandermann, S. Meyer, G. H. M. Calis, W. A. Vandervelden, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3634-3642.
- [13] L. O. Brown, J. E. Hutchison, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12384-12385.
- [14] W. W. Weare, S. M. Reed, M. G. Warner, J. E. Hutchison, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12890-12891.
- [15] A. Hoffmann-Roder, N. Krause, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 387-391.
- [16] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* **1989**, *115*, 301-309.
- [17] M. Haruta, *Gold Bull.* **2004**, *37*, 27-36.
- [18] G. J. Hutchings, *Gold Bull.* **2004**, *37*, 3-11.
- [19] N. Toshima, Y. Shiraishi, T. Teranishi, M. Miyake, T. Tominaga, H. Watanabe, W. Brijoux, H. Bonnemann, G. Schmid, *Appl. Organomet. Chem.* **2001**, *15*, 178-196.
- [20] M. Comotti, C. Della Pina, R. Matarrese, M. Rossi, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2004**, *43*, 5812-5815.
- [21] M. Haruta, M. Date, *Appl. Catal. A-Gen.* **2001**, *222*, 427-437.
- [22] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet, B. Delmon, *J. Catal.* **1993**, *144*, 175-192.
- [23] M. Date, Y. Ichihashi, T. Yamashita, A. Chiorino, F. Boccuzzi, A. Haruta, *Catal. Today* **2002**, *72*, 89-94.
- [24] M. Date, M. Okumura, S. Tsubota, M. Haruta, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2004**, *43*, 2129-2132.
- [25] R. Schaub, E. Wahlstrom, A. Ronnau, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, *Science* **2003**, *299*, 377-379.
- [26] E. Wahlstrom, N. Lopez, R. Schaub, P. Thstrup, A. Ronnau, C. Africh, E. Laegsgaard, J. K. Nørskov, F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*.
- [27] T. Bar, T. V. de Bocarme, B. E. Nieuwenhuys, N. Kruse, *Catal. Lett.* **2001**, *74*, 127-131.
- [28] B. S. Uphade, S. Tsubota, T. Hayashi, M. Haruta, *Chem. Lett.* **1998**, 1277-1278.
- [29] T. Hayashi, K. Tanaka, M. Haruta, *J. Catal.* **1998**, *178*, 566-575.
- [30] L. Prati, M. Rossi, *J. Catal.* **1998**, *176*, 552-560.
- [31] F. Porta, L. Prati, M. Rossi, S. Coluccia, G. Martra, *Catal. Today* **2000**, *61*, 165-172.
- [32] S. Biella, L. Prati, M. Rossi, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *349*, 253-257.
- [33] M. Haruta, *Catal. Today* **1997**, *36*, 153-166.
- [34] H. Tsunoyama, H. Sakurai, N. Ichikuni, Y. Negishi, T. Tsukuda, *Langmuir* **2004**, *20*, 11293-11296.
- [35] A. K. Sinha, S. Seelan, S. Tsubota, M. Haruta, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2004**, *43*, 1546-1548.
- [36] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer, Berlin, **1995**.

- [37] H. Alloul, H. J. Schulz, *Physique des électrons dans les solides*, Editions de l'Ecole Polytechnique, Palaiseau (90-93), **2000**.
- [38] G. Mie, *Ann. Phys.* **1908**, *25*, 377-445.
- [39] U. Kreibig, L. Genzel, *Surf. Sci.* **1985**, *156*, 678-700.
- [40] A. Liebsch, *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 11317-11328.
- [41] C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, in *Biomimétisme et matériaux* (Ed.: M. Dupuis), Tec et Doc, Paris, **2001**.
- [42] G. J. D. Soler-illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4093-4138.
- [43] D. F. Evans, H. Wennerström, *The colloidal domain where physics, chemistry, biology and technology meet.*, VCH publishers, **1994**.
- [44] H. Yang, A. Kuperman, N. Coombs, S. MamicheAfara, G. A. Ozin, *Nature* **1996**, *379*, 703-705.
- [45] C. J. Brinker, *MRS Bull.* **2004**, *29*, 631-640.
- [46] C. J. Brinker, Y. F. Lu, A. Sellinger, H. Y. Fan, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 579.
- [47] A. Moores, F. Goettmann, C. Sanchez, P. Le Floch, *Chem. Comm.* **2004**, 2842-2843.
- [48] N. Mézailles, N. Avarvari, N. Maigrot, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, L. Cataldo, T. Berclaz, M. Geoffroy, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **1999**, *38*, 3194-3197.
- [49] D. McIntosh, G. A. Ozin, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 51-59.
- [50] D. F. McIntosh, G. A. Ozin, R. P. Messmer, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3640-3650.
- [51] P. Le Floch, D. Carmichael, F. Mathey, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1993**, *76*, 33-36.
- [52] M. M. Alvarez, J. T. Khoury, T. G. Schaaff, M. N. Shafigullin, I. Vezmar, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3706-3712.
- [53] A. P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502-16513.
- [54] M. J. Bakker, F. W. Vergeer, F. Hartl, K. Goubitz, J. Fraanje, P. Rosa, P. Le Floch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 843-845.
- [55] F. Goettmann, A. Moores, C. Boissière, P. Le Floch, C. Sanchez, *Small* **2005**, 636-639.
- [56] M. Hasan, D. Bethell, M. Brust, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1132-1133.
- [57] L. O. Brown, J. E. Hutchison, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 882-883.
- [58] B. L. V. Prasad, S. I. Stoeva, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, *Chem. Mat.* **2003**, *15*, 935-942.
- [59] M. Giersig, P. Mulvaney, *Langmuir* **1993**, *9*, 3408-3413.
- [60] L. Nicole, C. Boissière, D. Grosso, P. Hesemann, J. Moreau, C. Sanchez, *Chem. Commun.* **2004**, 2312-2313.
- [61] C. J. Brinker, Y. F. Lu, A. Sellinger, H. Y. Fan, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 579-+.
- [62] G. Wirnsberger, B. J. Scott, G. D. Stucky, *Chem. Comm.* **2001**, 119-120.
- [63] F. Cagnol, D. Grosso, G. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, F. Babonneau, H. Amenitsch, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 61-66.
- [64] A. Corma, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373-2419.
- [65] S. M. Bachrach, A. C. Chamberlin, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4743-4747.
- [66] J. M. Hayes, S. M. Bachrach, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 7952-7961.
- [67] G. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, D. Grosso, C. Sanchez, *Curr. Op. Colloid & Interface Sci.* **2003**, *8*, 109-126.
- [68] G. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, D. Grosso, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1879-1886.
- [69] J. Schimdt, *Dictionnaire de la mythologie grecque et romaine*, Larousse, **1991**.
- [70] C. Casagrande, P. Fabre, E. Raphael, M. Veyssie, *Europhys. Lett.* **1989**, *9*, 251-255.
- [71] C. Casagrande, M. Veyssie, **1988**, *306*, 1423-1425.
- [72] R. Erhardt, A. Boker, H. Zettl, H. Kaya, W. Pyckhout-Hintzen, G. Krausch, V. Abetz, A. H. E. Mueller, *Macromolecules* **2001**, *34*, 1069-1075.
- [73] R. Erhardt, M. F. Zhang, A. Boker, H. Zettl, C. Abetz, P. Frederik, G. Krausch, V. Abetz, A. H. E. Muller, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3260-3267.
- [74] H. Xu, R. Erhardt, V. Abetz, A. H. E. Muller, W. A. Goedel, *Langmuir* **2001**, *17*, 6787-6793.
- [75] K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Frechet, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11496-11505.
- [76] L. Nagle, D. Ryan, S. Cobbe, D. Fitzmaurice, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 51-53.
- [77] L. Petit, J. P. Manaud, C. Mingotaud, S. Ravaine, E. Duguet, *Mater. Lett.* **2001**, *51*, 478-484.
- [78] L. Petit, E. Sellier, E. Duguet, S. Ravaine, C. Mingotaud, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 253-254.
- [79] Z. S. Bo, J. P. Rabe, A. D. Schlüter, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **1999**, *38*, 2370-2372.
- [80] H. Takei, N. Shimizu, *Langmuir* **1997**, *13*, 1865-1868.
- [81] H. Yu, M. Chen, P. M. Rice, S. X. Wang, R. L. White, S. H. Sun, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 379-382.
- [82] H. W. Gu, Z. M. Yang, J. H. Gao, C. K. Chang, B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 34-35.

- [83] K. Norgaard, M. J. Weygand, K. Kjaer, M. Brust, T. Bjornholm, *Faraday Discuss.* **2004**, *125*, 221-233.
- [84] N. Israëlachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, 2nd edition., **1992**.
- [85] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B. W. Ninham, *J. Chem. Soc. - Faraday Trans. II* **1976**, *72*, 1525-1568.
- [86] M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3559-3568.
- [87] L. A. Bumm, J. J. Arnold, L. F. Charles, T. D. Dunbar, D. L. Allara, P. S. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8017-8021.
- [88] S. J. Stranick, A. N. Parikh, Y. T. Tao, D. L. Allara, P. S. Weiss, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 7636-7646.
- [89] R. G. Nuzzo, L. H. Dubois, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 558-569.
- [90] C. T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
- [91] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [92] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623-11627.
- [93] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299-310.
- [94] A. W. Ehlers, M. Bohme, S. Dapprich, A. Gobbi, A. Hollwarth, V. Jonas, K. F. Kohler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 111-114.
- [95] S. Link, M. B. Mohamed, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3073-3077.
- [96] W. Rechberger, A. Hohenau, A. Leitner, J. R. Krenn, B. Lamprecht, F. R. Aussenegg, *Opt. Commun.* **2003**, *220*, 137-141.
- [97] D. Astruc, *Chimie Organométallique*, EDP Sciences, Paris, **2000**.
- [98] P. Liljeroth, D. Vanmaekelberg, V. Ruiz, K. Kontturi, H. Jiang, E. Kauppinen, B. Quinn, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7126-7132.
- [99] H. Grönbeck, A. Curioni, W. Andreoni, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3839-3842.





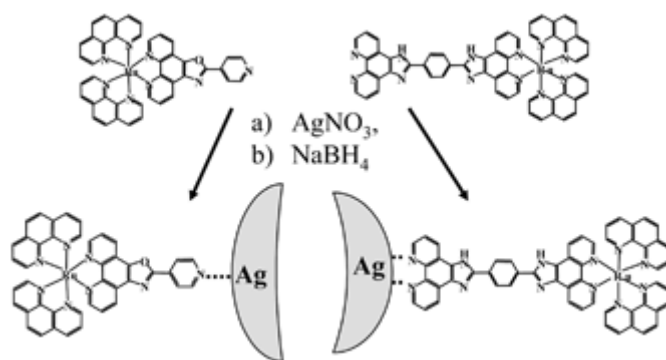
## Chapitre V : Conclusions et perspectives

В конце третьего часа Маргарита глянула вниз совершенно  
безнадёжными глазами и радостно дрогнула: поток гостей редел.  
— Законы бального съезда одинаковы, королева — шептал Коровьев, —  
сейчас волна начнёт спадать. Клянусь, что мы терпим последние минуты.

*Au bout de la troisième heure, Marguerite jeta vers le bas un regard totalement désespéré et tressaillit de joie  
: le flot des invités se raréfiait.  
"Les lois régissant l'affluence dans les bals sont toutes les mêmes, reine, lui glissa Koroviev, maintenant la  
vague va retomber. Je vous jure que nous n'avons plus que quelques minutes à tenir."  
Le Maître et Marguerite, Mikhaïl A. Boulgakov*



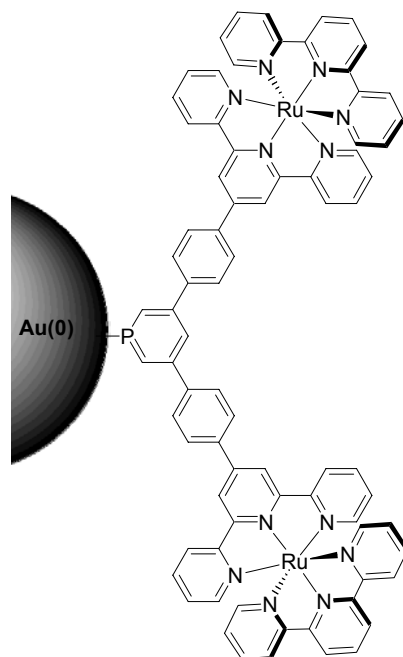
Par le présent travail doctoral, nous avons montré comment la phosphinine pouvait être exploitée dans des domaines aussi divers que la RPE, la catalyse ou la synthèse de nanoparticules et y révéler des capacités attrayantes et uniques. Si la synthèse et la fonctionnalisation de la phosphinine restent des obstacles certains à un développement fulgurant des applications de cette molécule, il faut avoir conscience que ses spécificités en font en soi une molécule à haute valeur ajoutée. De par ses propriétés  $\pi$ -acceptrices, elle permet de stabiliser des métaux très riches en électrons. Mieux, elle oxyde de façon intramoléculaire le centre métallique pour lui permettre d'adopter des géométries inattendues comme un pseudo plan carré pour un complexe formellement  $d^{10}$ . Les anions formés à partir de cette molécule donnent accès à des complexes au schéma de coordination nouveau, et présentant des prédispositions certaines pour des applications dans le domaine de la catalyse. Mais c'est certainement la synthèse et la stabilisation de nanoparticules que semble en l'état la direction la plus excitante à suivre. En effet, nous pouvons penser dans un premier temps à la synthèse de nanoparticules de métaux nouveaux. Bien que cette idée ressemble à une perspective "toute faite" et sans originalité, il faut savoir que de nombreuses nanoparticules métalliques souffrent d'un défaut de stabilité du fait de leur grande oxydabilité. Par exemple, les nanoparticules de  $MgH_2$  qui sont l'objet d'une recherche intense du fait de leur capacité de stockage de l'hydrogène moléculaire ; <sup>[1]</sup> malheureusement elles se dégradent avec le temps et la formation d'oxyde ou d'hydroxyde de magnésium. Les nanoparticules de nickel ou de chrome sont également dignes d'intérêt, pour leurs applications potentielles en magnétisme et en nano-électronique mais celles-ci sont oxydables, en particulier lorsqu'elles sont immobilisées sur des oxydes inorganiques. <sup>[2-4]</sup> La phosphinine en s'appropriant la densité électronique des particules devrait permettre de stabiliser de tels colloïdes. Les propriétés des ligands stabilisant les nanoparticules sont également en soi très importantes pour permettre les applications recherchées en électronique ou en optique.



**Figure 5-1** : Synthèse de nanoparticules d'argent fonctionnalisées par des complexes de ruthénium(II)<sup>[5]</sup>

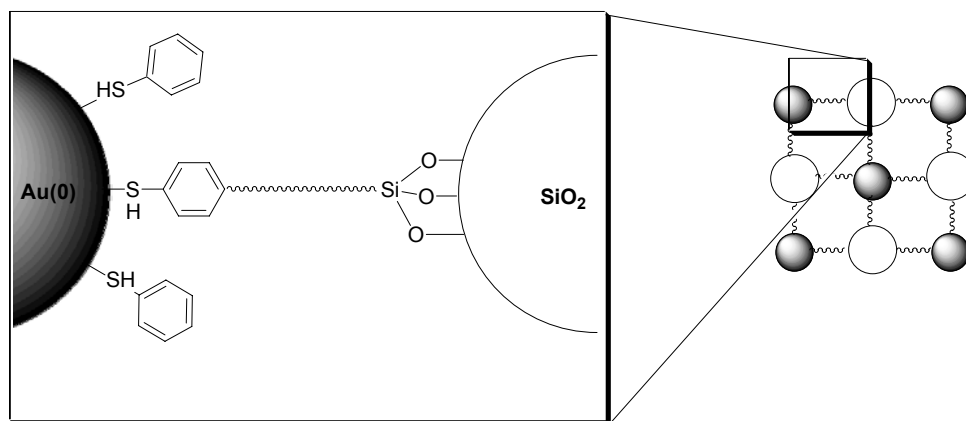
Les travaux récents de Mayer *et al.* sont intéressants à cet égard (figure 5-1). Ils publient en effet la synthèse de nanoparticules d'argent stabilisées par des ligands comportant une unité Ru(II)-tris-bipyridine. L'idée est ici d'utiliser ces objets pour faire de l'optique non-linéaire. Mais il nous semble que de tels édifices pourraient être exploités en photo-catalyse : le complexe de bipyridine pourrait

être photo excité et transmettre sa charge à la nanoparticule pour que celle-ci réalise la réaction désirée. Le concept pourrait même être raffiné au point de faire des nanoparticules *Janus* possédant une face servant à la photo-excitation et une seconde fonctionnalisée avec des ligands requis pour la catalyse. La phosphinine semble également pertinente pour ce type de couplage : en la fonctionnalisant de façon intelligente, il serait possible de moduler l'effet escompté. La synthèse classique de la phosphinine utilisée au cours de cette thèse pourrait permettre d'accéder facilement à une phosphinine possédant deux fonctions Ru(II) (figure 5-2). L'avantage d'un tel ligand est double : les pyridines et les bipyridines sont vraisemblablement de moins bons ligands des nanoparticules que les phosphinines. Par ailleurs, les phosphinines attirent à elles la densité électronique comme nous l'avons vu et elles seraient sans doute d'excellents relais lors d'échanges électroniques.



**Figure 5-2 :** Nanoparticule fonctionnalisée par des complexes de Ru.

Ces suggestions nous entraînent doucement vers la chimie des matériaux, où l'apport de bons ligands des nanoparticules est crucial. La phosphinine étant compliquée à fonctionnaliser en  $\gamma$ , nous nous tournerons vers la chimie des thiols pour envisager la synthèse de réseaux de nanoparticules reliées par des molécules conjuguées. En choisissant subtilement les fonctions sur les liens, on peut imaginer relier dans un réseau à trois dimensions des nanoparticules métalliques et des nanoparticules d'oxydes inorganiques, comme le montre la figure 5-3.



**Figure 5-3 :** Structure proposée pour un réseau mixte de nanoparticules d'or et de silice.

Finalement et pour rendre hommage à la molécule qui nous a accompagnés tout au long de ce manuscrit, nous suggérons une étude RPE de nanoparticules d'or fonctionnalisées par des phosphinines. En effet, celle-ci pourra permettre une bonne compréhension des échanges électroniques à la surface des nanoparticules et donc de guider les travaux dans ce domaine à l'avenir.

- [1] M. Conte, P. Prosini, S. Passerini, *Mater. Sci. Eng. B-Solid State Mater. Adv. Technol.* **2004**, *108*, 2-8.
- [2] A. Valentini, N. L. V. Carreno, L. F. D. Probst, E. R. Leite, E. Longo, *Microporous Mesoporous Mat.* **2004**, *68*, 151-157.
- [3] S. H. Wu, D. H. Chen, *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *259*, 282-286.
- [4] Y. L. Hou, S. Gao, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1510-1512.
- [5] C. R. Mayer, E. Dumas, F. Secheresse, *Chem. Commun.* **2005**, 345-347.



## **Chapitre VI : Partie expérimentale**

*“From the fruit to the roots”  
Dr. Mohand A. Melaimi*





## Chapitre 6 : Partie expérimentale

Chapitre 6 : Partie expérimentale.....	193
A. Techniques générales : .....	195
1) Techniques de synthèse .....	195
2) Origine des produits principaux.....	195
3) Techniques de caractérisation.....	196
B. Synthèses des composés présentés au chapitre 2.....	196
1) L'interaction liante à un électron .....	196
i. Bis-phosphinine <b>II-3</b> : .....	196
ii. Réductions de la mono et bis électroniques de la bis-phosphinine <b>II-3</b> : .....	196
iii. 2,6-bis-triméthylsilyl-3-phenyl-phosphinine ( <b>II-4</b> ) : .....	197
iv. Diréduction de <b>II-4</b> : .....	198
v. (1,3,2)-diazaphosphinine <b>II-7</b> .....	198
vi. Diyne (PhCCSiMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O : .....	198
vii. Phosphinine diyne ( <b>II-10</b> ) : .....	199
viii. Bis-monoaza-phosphinine ( <b>II-11</b> ) : .....	199
ix. Macrocycle de silacalix 3 ( <b>II-6</b> ): .....	200
x. Synthèse du bromure de 2,6-bis-(bromo-diméthyl-silyl)-pyridinium ( <b>II-17</b> ) : .....	200
xi. Sel de bromure de tétramethylsiloxyl-[3,3](2,6)-pyridinophane diprotoné ( <b>II-19</b> ) : ...	201
xii. Tétramethylsiloxyl-[3,3](2,6)-pyridinophane ( <b>II-15</b> ) : .....	201
xiii. Tétramethylsiloxyl-[3,3](1,3)-cyclophane ( <b>II-12</b> ) : .....	202
xiv. Tétramethylsiloxyl-[3,3](1,4)-cyclophane ( <b>II-13</b> ) : .....	202
xv. (1,3,5)-tris-(ethoxy-diméthyl-silyl)-benzène : .....	203
xvi. (1,3,5)-tris-(chloro-diméthyl-silyl)-benzène ( <b>II-24</b> ) : .....	203
xvii. Tétramethylsiloxyl-[3,3,3](1,3,5)-cyclophane ( <b>II-14</b> ): .....	203
xviii. Réduction du tétramethylsiloxyl-[3,3](1,3)-cyclophane : .....	204
2) Les complexes réduits de biphosphinines et de diphosphaalcènes .....	204
i. Synthèse du complexe dianioniques de ruthénium (resp. de fer) <b>II-33</b> (resp. <b>II-34</b> )....	204
ii. Synthèse du complexe neutre de ruthénium (resp. de fer) <b>II-35</b> (resp. <b>II-36</b> ) .....	205
C. Synthèses des composés présentés au chapitre 3.....	206
1) Synthèse et étude des anions $\lambda^4$ de phosphinine .....	206
i. Phosphinines <b>III-1</b> , <b>III-2</b> , <b>III-6</b> et <b>III-13</b> .....	206
ii. Anion de phosphine <b>III-3</b> .....	206
iii. Anion de phosphine <b>III-4</b> .....	206
iv. Anion de phosphine <b>III-5</b> .....	207
v. Anion de phosphine <b>III-7</b> .....	207

2) Synthèse de complexes $\eta^5$ d'anions de phosphinine : application en hydroformylation des alcènes .....	208
vi. Anion de phosphine <b>III-8</b> .....	208
vii. Anion de phosphine <b>III-9</b> .....	208
viii. Procédure générale pour l'hydroformylation du styrène .....	209
ix. Procédure générale pour l'hydroformylation du cyclohexène .....	209
x. Procédure générale pour l'hydroformylation du (2,3)-dimethylbut-2-ène .....	209
3) Synthèse d'un complexe $\eta^2$ d'anion de phosphinine et étude expérimentale et théorique de sa fluxionalité. ....	210
xi. Complexe de palladium <b>III-10</b> .....	210
xii. Complexe de platine <b>III-12</b> .....	210
xiii. Anion de phosphinine <b>III-14</b> .....	211
xiv. $\lambda^5$ -phosphinine <b>III-15</b> .....	211
xv. $\lambda^5$ -phosphinine <b>III-16</b> .....	212
xvi. $\lambda^5$ -phosphinine <b>III-17</b> .....	212
xvii. Cation phosphininium <b>III-18</b> .....	212
xviii. Cation phosphininium <b>III-19</b> .....	213
xix. $\lambda^5$ -phosphinine <b>III-20</b> .....	213
xx. Cation phosphabarrélénium <b>III-21</b> .....	214
xxi. Sulfure du phosphinine <b>III-22</b> .....	214
xxii. Sulfure du phosphinine <b>III-23</b> .....	215
D. Synthèses des composés et des nanoparticules présentés au chapitre 4 .....	215
1) Synthèse de nanoparticules d'or stabilisées par des phosphinines : immobilisation sur billes inorganiques mésoporeuses (Silice/Titane) .....	215
xxiii. Phosphinines <b>IV-1</b> et <b>IV-2</b> .....	215
xxiv. Nanoparticules <b>1NP-0.2</b> resp. <b>0.5</b> .....	216
xxv. Nanoparticules <b>2NP-0.2</b> resp. <b>0.5</b> .....	219
xxvi. Billes de silice mésoporeuse de référence <b>SiO<sub>2</sub></b> .....	221
xxvii. Billes de silice mésoporeuse chargées de nanoparticules <b>1NP-0.5@SiO<sub>2</sub></b> .....	222
xxviii. Billes de silice mésoporeuse chargées de nanoparticules <b>1NP-0.5@TiO<sub>2</sub></b> .....	224
2) Etude des réactions de substitution de ligands à la surface des nanoparticules. Immobilisation sur films mésoporeux et application pour la détection de petits thiols et de petites phosphines .....	225
i. Synthèse de <b>3NP</b> par échange de ligands .....	226
ii. Synthèse de <b>4NP</b> par échange de ligands .....	226
iii. Synthèse de <b>5NP</b> par échange de ligands .....	227
iv. Synthèse de <b>6NP</b> par échange de ligands .....	228
v. Synthèse de <b>7NP</b> par échange de ligands .....	229

vi.	Film de silice de référence <b>ref@SiO<sub>2</sub></b> .....	229
vii.	Film de silice <b>2NPx@SiO<sub>2</sub></b> .....	230
viii.	Détection de thiol et de phosphine par les films de silice <b>2NP<sub>0,5</sub>@SiO<sub>2</sub></b> .....	231
ix.	Expérience de recyclage des films après détection sur <b>2NP<sub>0,5</sub>@SiO<sub>2</sub></b> .....	231
3)	Etude des réactions de substitution partielle de ligands à la surface des nanoparticules. Synthèse de nanoparticules de type-Janus. Etude des phénomènes de ségrégation de phase à la surface des nanoparticules. ....	231
i.	Synthèse de <b>(2 8)NPn</b> par échange partiel de ligands .....	232
ii.	Synthèse de <b>(2 3)NPn</b> par échange partiel de ligands.....	235
iii.	Synthèse de <b>(2 9)NPn</b> par échange partiel de ligands.....	235
iv.	Synthèse des films de zircone notés <b>ZrO<sub>2</sub></b> .....	235
v.	Fonctionnalisation des films de zircone par les nanoparticules : <b>(2 8)NP↑@ZrO<sub>2</sub></b> ....	235
E.	Références bibliographiques .....	235

## A. Techniques générales :

### 1) Techniques de synthèse

Sauf mention particulière, toutes les réactions ont été effectuées sous atmosphère inerte d'azote, en utilisant la méthode de Schlenk, ou d'argon, en utilisant la boîte à gants. Sauf indication contraire, les solvants utilisés sont dégazés et distillés sous atmosphère inerte. Le tétrahydrofurane, l'hexane, le toluène, le diéthyléther sont distillés sur Na/benzophénone. Le dichlorométhane est distillé deux fois sur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. L'hexane et le pentane utilisés pour les chromatographies sont rotovapés au préalable. Le toluène utilisé pour les chromatographies est le toluène du bidon. L'eau utilisée pour les réactions est de l'eau distillée, non dégazée. Les catalyses sous pression ont été réalisées dans des autoclaves en acier inoxydable munis d'un récipient en verre, d'une agitation magnétique et d'un chauffage par bain d'huile.

### 2) Origine des produits principaux

Les solutions de MeLi dans l'éther (1.6 M), le styrène, le dibutylsulfide (**IV-7**) sont achetés chez Fluka. Les solutions de *t*-BuLi dans le pentane (1.7 M), la naphthalène, le cyclohexène, le (2,3) diméthylbut-2-ène, dodécane-thiol (**IV-3**), la triméthylphosphine en solution dans le THF (**IV-5**, 1 M), le phényldisulfide (**IV-6**), l'acide mercapto-undécanoïque (**IV-8**) et les cryptants [2.2.2], [2.2.1] et 18-C-6 sont achetés chez Aldrich. Le chlorure de triphényl étain est acheté chez Lancaster. La triphénylphosphine (**IV-4**) et le cryptant [2.2.2] proviennent d'Acros Organics. Le thiophénol (**IV-9**) est acheté chez Janssen Chemica. Les précurseurs métalliques [FeCl<sub>2</sub>(THF)<sub>1.5</sub>], [Ru(COD)(acac)<sub>2</sub>] et [AuCl.SMe<sub>2</sub>] ont été préparés suivant la procédure reportée dans <sup>[1]</sup>, <sup>[2]</sup> et <sup>[3]</sup> resp.. Les solutions de naphthalénure de sodium sont utilisées fraîchement préparées : le naphthalène est dissout dans la

quantité requise de THF puis un excès de sodium métallique est ajouté ; la solution est laissée à agiter entre cinq heures et une nuit dans la boîte à gants.

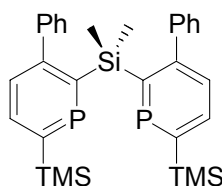
### 3) Techniques de caractérisation

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker 300 SY opérant à 300 MHz pour le  $^1\text{H}$ , à 75.5 MHz pour le  $^{13}\text{C}$  et à 121.5 MHz pour le  $^{31}\text{P}$ . Les déplacements chimiques, positifs vers les champs faibles, sont exprimés en parties par million (ppm) par rapport au TMS (référence interne) pour le  $^1\text{H}$  et le  $^{13}\text{C}$  et par rapport à  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%) (référence externe) pour le  $^{31}\text{P}$ . Les spectres sont enregistrés à 20°C, les exceptions étant spécifiées. constantes de couplage sont données en Hertz. Les données nécessaires à la détermination des structures RX ont été mesurées avec un diffractomètre  $\kappa$ CCD de marque Nonius. Les mesures sont effectuées à la longueur d'onde  $K\alpha$  du molybdène monochromatisée par une lame de graphite. Elles sont en général conduites à 150K grâce à un cryostat à jet gazeux Cryostream Série 600 de la société Oxford Cryosystems. Les structures sont résolues par méthode directe avec SIR97(1) et affinées par moindres carrés avec SHELXL-97(2).<sup>[4, 5]</sup> Les images de microscopie électronique en transmission ont été réalisées avec un JEOL 100 cxII. Les spectres de diffraction de poudre RX aux petits angles ont été réalisés sur un Philipps PW 1830. Les spectres d'IR ont été réalisés sur des pastilles de KBr contenant l'échantillon à analyser avec un Nicolet Magna 550. Les spectres UV-visible en transmission ont été enregistrés sur un UVIKONxs. Pour les spectres de solutions, des cuves de 1 cm en quartz ont été utilisées. Les spectres de diffraction aux grands angles sont enregistrés sur un Phillips avec la géométrie de Bragg-Brentano (longueur d'onde de l'anode (Cu  $K\alpha$ ) = 1.54 Å). Les spectres d'analyse thermogravimétrique ont été réalisés sur un NETZSCH STA 409 PC/PG. L'analyse BET a été enregistrée sur un Micromeritics ASAP 2000.

## B. Synthèses des composés présentés au chapitre 2

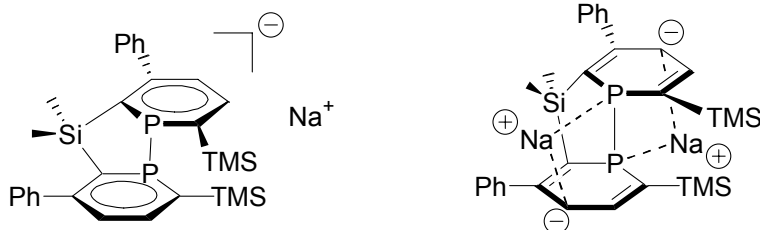
### 1) L'interaction liante à un électron

#### i. Bis-phosphinine **II-3** :



La synthèse de ce composé est reportée dans la référence <sup>[6]</sup>.

#### ii. Réductions de la mono et bis électroniques de la bis-phosphinine **II-3** :



25 mg de bis-phosphinine sont mélangés à 1 mL de THF. Pour réaliser la réduction mono (resp. bis) électronique, on ajoute 0.9 (resp. 1.8) mL d'une solution de naphthalénure de sodium ( $C=50\text{mmol.L}^{-1}$  dans le THF). La solution devient rouge bordeaux.

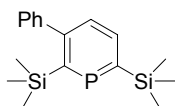
Spectre RMN de la **II-3** diréduit :

$^1\text{H}$  RMN (THF *d8*) :  $\delta$  -0.85 ppm (6 H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ),  $\delta$  0.12 ppm (18 H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ),  $\delta$  3.94 ppm (2 H, d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$  Hz,  $\text{C}_4\text{H}$  de la phosphinine),  $\delta$  6.13 ppm (2 H, pseudo q (dt),  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$  Hz,  $^3J_{\text{H-P}} + ^4J_{\text{H-P}} = 6.4$  Hz,  $\text{C}_3\text{H}$  de la phosphinine),  $\delta$  7.09-7.16 ppm (10 H, m, *H* des  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$^{13}\text{C}$  RMN (THF *d8*) :  $\delta$  -0.90 ppm (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ),  $\delta$  1.74 ppm (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ),  $\delta$  90.81 ppm (pt,  $^2J_{\text{C-P}} + ^3J_{\text{C-P}} = 9.5$  Hz,  $\text{C-Si}(\text{CH}_3)_2$ ),  $\delta$  96.24 ppm (pt,  $^2J_{\text{C-P}} + ^3J_{\text{C-P}} = 28.1$  Hz,  $\text{C-Si}(\text{CH}_3)_3$ ),  $\delta$  98.59 ppm (pt,  $^4J_{\text{C-P}} + ^5J_{\text{C-P}} = 7.9$  Hz,  $\text{C}_4\text{H}$  de la phosphinine),  $\delta$  126.4-130.6 ppm (m,  $\text{C}_{2,3,5,6}$  des  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  147.15 ppm (s,  $\text{C}_3\text{H}$  de la phosphinine),  $\delta$  151.98 ppm (s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$  des  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  162.64 ppm (s,  $\text{C}_5$  de la phosphinine).

$^{31}\text{P}$  RMN (THF) :  $\delta$  22.0 ppm (s).

iii. 2,6-bis-triméthylsilyl-3-phenyl-phosphinine (II-4) :



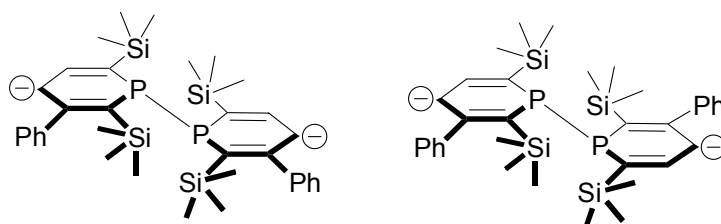
25 mL de diazaphosphinine dilués dans du toluène ( $73.5\text{ }\mu\text{mol/mL}$ , 1.8 mmol) sont placés dans un Schlenk. La solution est concentrée de moitié sous vide. On ajoute ensuite 280  $\mu\text{L}$  de phényl-triméthylsilyl-acétylène (1.8 mmol). La solution est chauffée à  $65\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 18 heures. On contrôle la réaction en RMN  $^{31}\text{P}$  : on observe un singulet à  $\delta$  303.9 ppm. On ajoute ensuite à la solution 1.3 mL de triméthylsilyl-acétylène (9.2 mmol, 5 éq.) puis on chauffe 5 heures à  $90\text{ }^\circ\text{C}$ . Le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  révèle la présence, en plus du composé voulu, de phosphinine bi phénylée, de phosphinine non phénylée et de produit de cassure en  $\alpha$  du phosphore. La solution est tirée à sec avec 1 g de célite. On chromatographie la poudre obtenue sur une colonne de silice (3 cm de diamètre et de 15 cm de haut) à l'hexane pur. On récolte dans une première fraction (120 mL) la phosphinine non phénylée, dans une seconde (120 mL) la phosphinine désirée. Ensuite on obtient la phosphinine bi phénylées. On récupère une poudre blanche (250 mg, 43 %).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  0.08 ppm (9 H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ),  $\delta$  0.41 ppm (9 H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ),  $\delta$  7.25-7.44 ppm (6 H, m, *H* des  $\text{C}_6\text{H}_5$  et  $\text{H}_4$  de la phosphine),  $\delta$  8.07 ppm (1 H, t,  $^3J_{\text{H-H}} + ^3J_{\text{H-P}} = 8.8$  Hz,  $\text{H}_3$  de la phosphine).

$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  0.2 ppm (d,  $^3J_{\text{C-P}} = 5.8$  Hz,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ),  $\delta$  2.2 ppm (d,  $^3J_{\text{C-P}} = 10.3$  Hz,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ),  $\delta$  127.5 ppm,  $\delta$  127.9 ppm,  $\delta$  129.1 ppm (3 s,  $\text{C}_{2,3,4}$  des  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  129.4 ppm (d,  $^3J_{\text{C-P}} = 24.3$  Hz,  $\text{C}_4$  de la phosphinine),  $\delta$  138.1 ppm (d,  $^2J_{\text{C-P}} = 10.1$  Hz,  $\text{C}_5\text{H}$  de la phosphinine),  $\delta$  146.0 ppm (d,  $^3J_{\text{C-P}} = 9.0$  Hz,  $\text{C}_{\text{ipso}}$  des  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  153.7 ppm (d,  $^2J_{\text{C-P}} = 12.5$  Hz,  $\text{C}_3$  de la phosphinine),  $\delta$  168.0 et 168.3 ppm (2 d,  $^1J_{\text{C-P}} = 91.7$  Hz,  $^1J_{\text{C-P}} = 83.8$  Hz,  $\text{C}_2$  de la phosphinine).

$^{31}\text{P}$  RMN ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\delta$  261.6 ppm (s).

iv. Diréduction de **II-4**:



Une solution de naphthalénure de sodium à  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  dans le THF est préparée en mélangeant 25.6 mg (0.2 mmol) de naphtalène dans 2 mL de THF puis en ajoutant un excès de sodium (au moins 6 mg). Le tout est laissé à agiter dans la boîte à gants 5 heures. On prépare ensuite dans un Schlenk dans la boîte à gants une solution de 34.2 mg (0.11 mmol) de phosphinine **3** dissoute dans 1 mL de THF de la boîte. 1.1 mL de la solution de naphthalénure de sodium sont additionnés goutte à goutte sur la phosphinine dans la boîte à gants. La solution devient vert foncé instantanément. La solution est tirée à sec hors de la boîte puis 0.5 mL de THF  $d_8$  sont ajoutés pour caractériser le dianion.

$^1\text{H}$  RMN (THF  $d_8$ ) :  $\delta$  -0.21 ppm (4.5 H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  cis),  $\delta$  -0.15 ppm (18 H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  trans),  $\delta$  0.11 ppm (18 H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  trans),  $\delta$  0.15 ppm (4.5 H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  cis),  $\delta$  5.21 ppm (0.5 H, d,  $^4J_{\text{H-P}} = 6.5$  Hz,  $\text{H}_4$  cis),  $\delta$  5.25 ppm (2 H, d,  $^4J_{\text{H-P}} = 6.8$  Hz,  $\text{H}_4$  trans),  $\delta$  7.0-7.3 ppm (12.5 H, m,  $\text{H}$  des  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  7.56 ppm (0.5 H, d,  $^3J_{\text{H-P}} = 6.4$  Hz,  $\text{H}_3$  cis),  $\delta$  7.65 ppm (2 H, d,  $^3J_{\text{H-P}} = 6.3$  Hz,  $\text{H}_3$  trans).

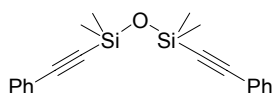
$^{13}\text{C}$  RMN (THF  $d_8$ ) :  $\delta$  0.4, 2.0, 3.6, 6.7 ppm (4 s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ),  $\delta$  102.7 ppm (s,  $\text{C}_4\text{H}$  de la phosphinine),  $\delta$  128.1 ppm (s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$  des  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  128.8 ppm (s,  $\text{C}_3$  des  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  133.1 ppm (s,  $\text{C}_3\text{H}$  de la phosphinine),  $\delta$  146.2 ppm (s,  $\text{C}_2$  des  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  152.2 ppm (s,  $\text{C}_1$  des  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  160.7 ppm (s,  $\text{C}_3\text{Ph}$  de la phosphinine).

$^{31}\text{P}$  RMN (THF  $d_8$ ) :  $\delta$  -82.8 ppm (bs, produit trans),  $\delta$  -77.12 ppm (bs, produit cis).

v. (1,3,2)-diazaphosphinine **II-7**

**II-7** est synthétisé conformément à la référence [6].

vi. Diyne ( $\text{PhCCSiMe}_2$ ) $_2\text{O}$  :

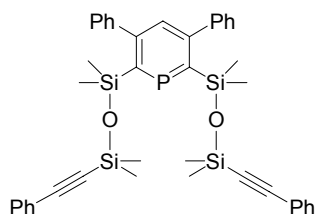


Le  $\text{PhCCSiMe}_2\text{Cl}^{[7]}$  (5 g, 26 mmol) est placé dans un ballon de 100 mL avec environ 50 mL de THF du bidon et de l'eau (1 mL, 56 mmol). La solution est agitée une nuit puis tirée à sec. On obtient une huile incolore (4.18 g, 96 %).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  0.42 ppm (12 H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ),  $\delta$  7.28-7.30 & 7.45-7.5 ppm (10 H, m, H des noyau benzéniques).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  2.35 ppm (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ),  $\delta$  93.4 ppm (s,  $\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}$ ),  $\delta$  104.4 ppm (s,  $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}$ ),  $\delta$  122.9 ppm (s,  $\text{C}_1$  des  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  128.3 ppm (s,  $\text{C}_3$  des  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  128.8 ppm (s,  $\text{C}_2$  des  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  132.1 ppm (s,  $\text{C}_4$  des  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

vii. Phosphinine diyne (**II-10**) :



21.7 mL de diazaphosphinine **II-7** diluée dans du toluène (85.8  $\mu\text{mol/mL}$ , 1.85 mmol, liquide noir) sont ajoutés sur le diyne  $(\text{PhCCSiMe}_2)_2\text{O}$  (4.63 g, 13 mmol,  $\sim 7$  éq, huile incolore) dans un Schlenk. La solution est chauffée à 110  $^\circ\text{C}$  pendant 5 heures puis tirée à sec. Le produit est ensuite purifié par chromatographie sur silice (colonne de 4 cm de diamètre, 15 cm de hauteur). On passe tout d'abord 6 L. d'hexane pour récupérer un maximum de diyne en excès. On augmente ensuite progressivement la polarité de l'éluant en passant 1L d'un mélange hexane/toluène (90/10) puis un litre d'un mélange 70/30. La première fraction ( $\sim 420$  mL) ne contient que du diyne. On récupère en tout 1.6 g de diyne (52 % de l'excès de réactif). La seconde fraction ( $\sim 300$  mL) contient un mélange de produit et la troisième ( $\sim 480$  mL) la phosphinine. Après tirage à sec de cette dernière fraction, on obtient une huile orange (1.13 g, 85.8 %).

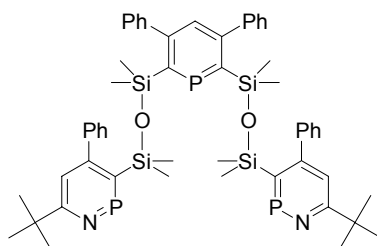
RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  0.11 ppm (12 H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  en  $\alpha$  du phosphore),  $\delta$  0.24 ppm (12 H, s,  $\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_2$ ),  $\delta$  7.2-7.5 ppm (21 H, m, H des  $\text{C}_6\text{H}_5$  et des phosphinines).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  2.8 ppm (s,  $\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_2$ ),  $\delta$  3.4 ppm (d,  $^3J_{\text{C-P}} = 8$  Hz,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  en  $\alpha$  du phosphore),  $\delta$  94.2 ppm (s,  $\text{C}\equiv\text{C-Si}$ ),  $\delta$  104.35 ppm (s,  $\text{C}\equiv\text{C-Si}$ ),  $\delta$  123.3 ppm (s,  $\text{C}_4$  des  $\text{C}_6\text{H}_5$  sur la fonction alcyne),  $\delta$  127.8 ppm (s,  $\text{C}_4$  des  $\text{C}_6\text{H}_5$  sur la phosphinine),  $\delta$  128.1 ppm (s,  $\text{C}_3$  des  $\text{C}_6\text{H}_5$  de la phosphinine),  $\delta$  128.5 ppm (s,  $\text{C}_3$  des  $\text{C}_6\text{H}_5$  sur la fonction alcyne),  $\delta$  128.9 ppm (s,  $\text{C}_2$  des  $\text{C}_6\text{H}_5$  sur la fonction alcyne),  $\delta$  129.5 ppm (s,  $\text{C}_2$  des  $\text{C}_6\text{H}_5$  sur la phosphinine),  $\delta$  132.2 ppm (s,  $\text{C}_1$  des phényles sur la fonction alcyne),  $\delta$  133.0 ppm (d,  $^3J_{\text{C-P}} = 20.7$  Hz,  $\text{C}_4$  des phosphinines),  $\delta$  145.7 ppm (d,  $^3J_{\text{C-P}} = 2.9$  Hz,  $\text{C}_1$  des  $\text{C}_6\text{H}_5$  sur la phosphinine),  $\delta$  154.1 ppm (d,  $^2J_{\text{C-P}} = 10.3$  Hz,  $\text{C}_3$  des phosphinines),  $\delta$  164.3 ppm (d,  $^1J_{\text{C-P}} = 87.9$  Hz,  $\text{C}_2$  des phosphinines).

RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  275.6 ppm (s).

viii. Bis-monoaza-phosphinine (**II-11**) :

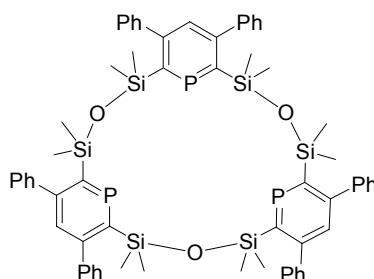




79 mL de diazaphosphinine **II-7** diluée dans du toluène (73.5 mmol/L, 5.8 mmol, liquide noir) sont ajoutés sur la phosphinine diyne **II-10** (2.07 g, 2.9 mmol, huile orange) dans un Schlenk. La solution est concentrée de moitié puis chauffée à 80 °C pendant 18 heures. On obtient un mélange de bis-monoaza-phosphinine **II-11** et d'un peu de calix 2 **II-1**. L'avancement de la réaction est suivi par RMN  $^{31}\text{P}$  et la solution est utilisée telle quelle dans la suite de la synthèse du calix 3.

$^{31}\text{P}$  RMN (Toluène) :  $\delta$  305.3 ppm (s, bis-monoaza-phosphinine) et  $\delta$  285.0 ppm (s, calix 2) .

ix. Macrocycle de silacalix 3 (**II-6**):



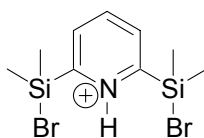
Un équivalent de diyne  $(\text{PhCCSiMe}_2)_2\text{O}$  (0.97 g, 2.9 mmol, liquide incolore) est ajouté à la solution de bis-monoaza-phosphinine **II-11** diluée dans 350 mL de toluène distillé. La solution est chauffée à 130 °C pendant 20 jours. On obtient un mélange de calix 3 **II-6**, calix 2 **II-1** ainsi que de polymères de phosphinines. Le produit est purifié par chromatographie sur silice (colonne de 5 cm de diamètre, 15 cm de hauteur) avec pour éluant un mélange hexane/toluène (80/20). Après avoir passé environ 750 mL d'éluant, une première fraction (~250 mL) contenant un mélange de calix 2 et 3 est recueillie. La second fraction (~420 mL) contient du produit pur. La dernière fraction est tirée à sec puis lavée au méthanol pour obtenir une poudre blanche (570 mg, 18 %).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  0 ppm (36 H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ),  $\delta$  7.2-7.5 ppm (33 H, m,  $H$  des  $\text{C}_6\text{H}_5$  et  $H_4$  des phosphinines).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  3.7 ppm (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ),  $\delta$  127.4 ppm (s,  $C_{\text{ipso}}$  des  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  127.8 ppm (s,  $C_3$  des  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  129.6 ppm (s,  $C_2$  des  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  132.5 ppm (d,  $^3J_{\text{C-P}} = 20.9$  Hz,  $C_4$  des phosphinines),  $\delta$  145.8 ppm (s,  $C_1$  des  $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $\delta$  153.3 ppm (d,  $^2J_{\text{C-P}} = 9.5$  Hz,  $C_3$  des phosphinines),  $\delta$  164.5 ppm (d,  $^1J_{\text{C-P}} = 90.1$  Hz,  $C_1$  des phosphinines).

RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  276.9 ppm (s).

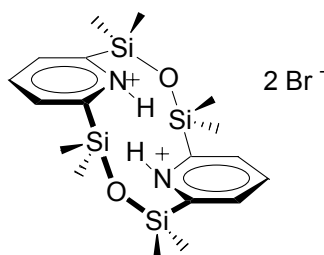
x. Synthèse du bromure de 2,6-bis-(bromo-diméthyl-silyl)-pyridinium (**II-17**) :



A une solution de (2,6)-bis-diméthylsilanyl-pyridine<sup>[8]</sup> (2g, 10 mmol) dans environ 10 ml de CCl<sub>4</sub>, est ajouté goutte à goutte, à 0°C, à l'aide d'une ampoule de coulée, le brome (20.4 mmol, 1.2 mL) dilué dans 10 ml de CCl<sub>4</sub>. On observe la formation d'un sel blanc. Le mélange réactionnel est ramené à température ambiante puis agité pendant 2 heures supplémentaires. Le produit est obtenu pur par évaporation du solvant et de l'excès de brome.

<sup>1</sup>H RMN (CD<sub>3</sub>CN) :  $\delta$  1.24 ppm (12 H, s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  $\delta$  8.53 ppm (2 H, d, H<sub>3,5</sub>),  $\delta$  8.71 (1H, t, H<sub>4</sub>).

xi. Sel de bromure de tétraméthylsiloxyl-[3,3](2,6)-pyridinophane diprotoné (**II-19**) :



Le (2,6)-bis-(bromo-diméthyl-silanyl)-pyridinium **II-17** est utilisé en tant que réactif sans purification supplémentaire pour faire la macrocyclisation. Dans un grand ballon (1 L), ce sel (5 g, 11.5 mmol) est solubilisé dans environ 700 ml de THF. Après l'addition stœchiométrique de 0.2 mL (11.5 mmol) d'eau, le mélange réactionnel est agité pendant 5 jours. La couleur de la solution change d'un jaune intense à blanc. On observe également la formation d'un sel légèrement jaune sur les parois du ballon (après 3 jours). Après filtration, un produit pur est recueilli (2.6 g, 80%).

Ce produit est soluble dans CH<sub>3</sub>CN, soluble après chauffage dans C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN, H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH et insoluble dans l'hexane, le THF, l'acétone, CHCl<sub>3</sub>.

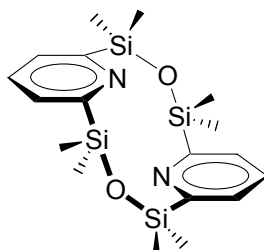
RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN) :  $\delta$  0.88 ppm (24 H, s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  $\delta$  8.19 ppm (4 H, dd, <sup>3</sup>J<sub>H</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H</sub> = 1.3 Hz, H<sub>3</sub> des pyridiniums),  $\delta$  8.48 ppm (2 H, t, <sup>3</sup>J<sub>H</sub> = 7.8 Hz, H<sub>4</sub> des pyridiniums).

RMN <sup>13</sup>C (CD<sub>3</sub>CN) :  $\delta$  0.0 ppm (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  $\delta$  134.0 ppm (s, C<sub>3</sub> des pyridiniums),  $\delta$  143.5 ppm (s, C<sub>4</sub> des pyridiniums),  $\delta$  160.3 ppm (s, C<sub>2</sub> des pyridiniums).

MS: m/z (%) = 419 (100) [M-1], 282 (75) [M-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NSiMe<sub>2</sub>]

Remarque: On ne voit pas les protons de pyridinium dans le spectre <sup>1</sup>H RMN.

xii. Tétraméthylsiloxyl-[3,3](2,6)-pyridinophane (**II-15**) :



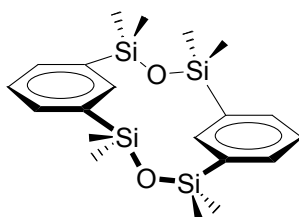
Le sel de bromure de pyridinium **II-19** (0.300 g, 0.517 mmol, poudre blanche) est placé dans un Schlenk avec 15 mL d'hexane distillé. Le méthyle lithium (660  $\mu$ L, 1.056 mmol) est ensuite ajouté à 0°C pour contrôler le départ de la réaction. La solution est ramenée à température ambiante puis agitée pendant 3 heures. Le sel de bromure de pyridinium n'est pas soluble dans l'hexane, la réaction se déroule de façon hétérogène. La solution est ensuite tirée à sec. Le solide beige récolté est dissout dans environ 10 mL de dichlorométhane puis filtré sur célite séchée et fritté 4. Cette opération permet de séparer la solution des sels de lithium peu solubles au dichlorométhane. La poudre rosée obtenue est ensuite lavée à deux reprises à l'hexane puis à l'éther. On obtient une poudre légèrement rose (0.170 g, 78.6 %).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  0.61 ppm (24 H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ),  $\delta$  7.4 ppm (4 H, d,  $^3J_{\text{H}} = 7.6$  Hz,  $H_3$  des pyridines),  $\delta$  7.65 ppm (2 H, t,  $^3J_{\text{H}} = 7.8$  Hz,  $H_4$  des pyridines).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  0.6 ppm (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ),  $\delta$  127.7 ppm (s,  $C_3$  des pyridines),  $\delta$  132.8 ppm (s,  $C_4$  des pyridines),  $\delta$  171.23 ppm (s,  $C_2$  des pyridines).

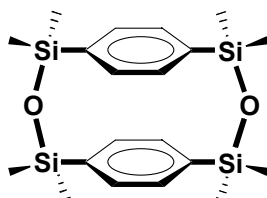
Ce macrocycle est très sensible à l'eau et au méthanol. Il est soluble dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et  $\text{CHCl}_3$ . Il est légèrement soluble dans le THF mais insoluble dans l'éther, l'hexane et le toluène.

xiii. Tétramethylsiloxyl-[3,3](1,3)-cyclophane (**II-12**) :



Dans un ballon de 500 mL, le (1,3)-bis-(chloro-diméthyl-silyl)-benzène **II-22** <sup>[9]</sup> (1.5 g, 5.7 mmol), dissout dans 200 mL de THF du bidon est mis en présence d'eau (0.5 mL, 27.8 mmol,  $\sim 5\text{éq.}$ ). La solution est laissée à agiter à température ambiante 3 jours puis tirée à sec. Le produit est ensuite lavé à l'éther puis à l'hexane. On obtient une poudre blanche cristalline (0.77 g, 65 %). Données RMN <sup>[10]</sup>

xiv. Tétramethylsiloxyl-[3,3](1,4)-cyclophane (**II-13**) :



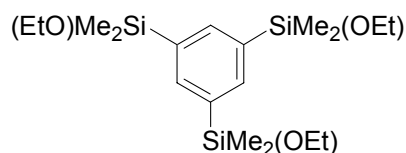
Dans un ballon de 500 mL, le (1,4)-bis-(chloro-diméthyl-silyl)-benzène **II-23** <sup>[9]</sup> (0.900 g, 3.4 mmol), dissout dans 400 mL de THF du bidon est mis en présence d'eau (310 mL, 17.2 mmol,  $\sim 5\text{éq.}$ ). La solution est laissée à agiter à température ambiante 3 jours puis tirée à sec. Le produit est ensuite lavé à l'éther puis à l'hexane. On obtient une poudre blanche cristalline (0.2 g, 28 %).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  0.37 ppm (24 H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ),  $\delta$  7.00 ppm (8 H, s, H des  $\text{C}_6\text{H}_4$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  0.5 ppm (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ),  $\delta$  132.3 ppm (s,  $\text{C}_{2,3,5,6}$  des  $\text{C}_6\text{H}_4$ ),  $\delta$  138.8 ppm (s,  $\text{C}_{1,4}$  des  $\text{C}_6\text{H}_4$ ).

MS:  $m/z$  (%) = 417 (15)  $[\text{M}-1]$ , 400 (100)  $[\text{M}-\text{CH}_3-2]$ , 193 (40)  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2]$ .

xv. (1,3,5)-tris-(ethoxy-dimethyl-silyl)-benzène :



Un ballon tricol de 500 mL est muni d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée. Dans le ballon est placé le magnésium (6.9 g, 287.5 mmol) et le  $\text{SiMe}_2(\text{OEt})_2$  (40.8 mL, 238 mmol) dissout dans 200 mL de THF. Dans l'ampoule de coulée est placé le tribromobenzène (25.0 g, 79.4 mmol) dissout dans 70 mL de THF. Il est ajouté goutte à goutte sur 3 heures. La réaction est initiée à 50 °C. Après l'addition, la solution est laissée à refluer 25 heures. La solution est ensuite filtrée pour éliminer l'aluminium qui n'a pas réagi. On obtient une huile marron. La solution est tirée à sec puis extraite deux fois à l'hexane. On récolte ainsi une huile orange. (m=19 g, 62 %)

Le produit n'est pas parfaitement pur. Du 1,3-bis-(ethoxy-dimethyl-silyl)-benzène s'est formé entre autre.

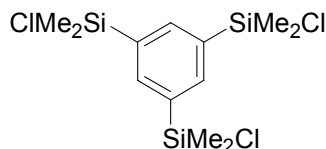
RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  0.41 ppm (18 H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ),  $\delta$  1.21 ppm (9 H, t,  $^3J_{\text{H-H}}=6.98$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ),  $\delta$  3.71 ppm (6 H, q,  $^3J_{\text{H-H}}=6.98$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ),  $\delta$  7.85 ppm (3 H, s, H des  $\text{C}_6\text{H}_3$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  -1.6 ppm (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ),  $\delta$  18.5 ppm (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ),  $\delta$  58.8 ppm (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ),  $\delta$  136.3 ppm (s,  $\text{C}_{1,3,5}$  des  $\text{C}_6\text{H}_3$ ),  $\delta$  139.8 ppm (s, CH des  $\text{C}_6\text{H}_3$ ).

Microanalyse par Chem draw : C, 56,19; H, 9,43; O, 12,48; Si, 21,90.

MS:  $m/z$  (%) = 384 (2)  $[\text{M}-1]$ , 368 (100)  $[\text{M}-\text{CH}_3]$ , 324 (20)  $[\text{M}-\text{CH}_3-\text{OC}_2\text{H}_5]$ , 281 (18)  $[\text{M}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OC}_2\text{H}_5]$ , 267 (40)  $[\text{M}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OC}_2\text{H}_5-\text{CH}_3]$ , 177 (60)  $[\text{M}-2 \text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OC}_2\text{H}_5]$ .

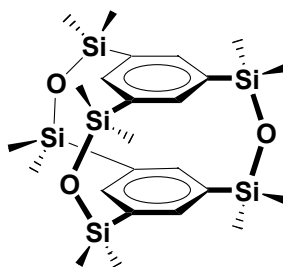
xvi. (1,3,5)-tris-(chloro-dimethyl-silyl)-benzène (**II-24**) :



Dans un Schlenk, (1,3,5)-tris-(ethoxy-dimethyl-silyl)-benzène (5 g, 13 mmol) et le chlorure d'acétyle (10 mL) sont agités sans solvant pendant 15 heures à 80 °C pour permettre un reflux de chlorure d'acétyle. Après la réaction, l'acétate d'éthyle ainsi que le chlorure d'acétyle ainsi que est tiré à sec. On obtient une huile marron foncée très visqueuse (m = 4.62 g, >99%).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  0.73 ppm (18 H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ),  $\delta$  7.95 ppm (3 H, s, H des  $\text{C}_6\text{H}_3$ ).

xvii. Tétramethylsiloxyl-[3,3,3](1,3,5)-cyclophane (**II-14**):

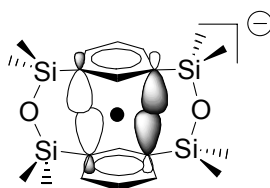


Dans un ballon de 2 L, on ajoute à une solution de **II-24** (5 g, 14 mmol) dissout dans 2 L de THF du bidon 4 mL d'eau (222 mmol, plus de 15 éq.). La solution est agitée pendant 5 jours puis tirée à sec pour obtenir une huile orange. Le produit est chromatographié sur silice (colonne de 3 cm de diamètre, 15 cm de hauteur) à l'hexane. La première fraction (~120 mL) contient des polymères, la seconde fraction (~360 mL) un mélange de produits, tandis que le produit pur est recueilli dans la troisième (~360 mL). Cette dernière fraction est tirée à sec pour donner une poudre jaune cristalline (585 mg, 15 %).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  0.52 ppm (36 H, s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ),  $\delta$  7.48 ppm (6 H, s, H des  $\text{C}_6\text{H}_3$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  0.55 ppm (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ),  $\delta$  136.32 ppm (s,  $\text{C}_{1,3,5}$  des  $\text{C}_6\text{H}_3$ ),  $\delta$  139.56 ppm (s, CH des  $\text{C}_6\text{H}_3$ ).

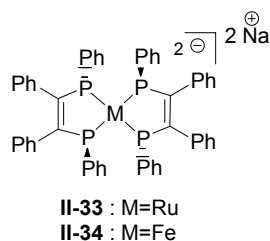
xviii. Réduction du tétramethylsiloxyl-[3,3](1,3)-cyclophane :



Dans la boîte à gants, 50 mg de **II-14** (0.12 mmol) et 32 mg de cryptant [18]-C6 (0.12 mmol) sont dissous dans 1 mL d'un mélange d'hexane et de THF (50/50) puis environ 3 mg de potassium métal (0.08 mmol) sont ajoutés. On obtient une solution marron qui est scellée dans un tube en verre et laissée au congélateur. Après quelques jours, on observe des cristaux marrons qui seront analysés aux rayons X.

2) Les complexes réduits de biphosphinines et de diphosphaalcènes

i. Synthèse du complexe dianioniques de ruthénium (resp. de fer) **II-33** (resp. **II-34**)



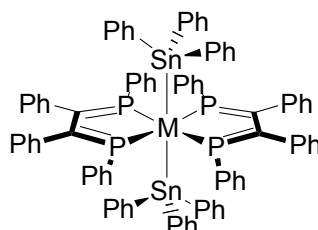
Une solution de naphthalénure de sodium dans le THF (10.28 mL, 0.1 mmol.mL $^{-1}$ , 1.028 mmol) est ajoutée sur le tétraphényl-diphosphétène **II-27** (200 mg, 0.514 mmol) dans la boîte à gants. La

solution passe instantanément de vert foncé à rouge bordeaux. Après 10 minutes d'agitation à température ambiante, la solution est refroidie à  $-78^{\circ}\text{C}$ .  $[\text{Ru}(\text{COD})(\text{acac})_2]$  (resp.  $[\text{FeCl}_2(\text{THF})_{1.5}]$ ) (104 mg (resp. 52 mg), 0.254 mmol) est alors ajouté. La solution est laissée à agiter deux heures avant remontée à température ambiante. Le solvant est tiré à sec et **II-33** (resp. **II-34**) sont isolés sous forme de poudre marron (185 mg, 78 % (resp. 167 mg, 74 %)).

**II-33** : RMN  $^{31}\text{P}$  (THF): 105.2 ppm.

**II-34** : Composé vraisemblablement paramagnétique.

ii. Synthèse du complexe neutre de ruthénium (resp. de fer) **II-35** (resp. **II-36**)



**II-35** : M=Ru

**II-36** : M=Fe

La solution fraîchement préparée dans le THF (0.254 mmol) de **II-33** (resp. **II-34**) est piégée par du chlorure de triphényle étain (196 mg, 0.514 mmol) à  $-78^{\circ}\text{C}$ . Le solvant est tiré à sec et on récupère une poudre marron qui est lavée à l'acétone (3x10 mL). **II-35** (resp. **II-36**) sont isolés sous forme de poudre verte (resp. rose) (rdt global par apport au diphosphétène de départ : 262 mg, 65 % (247 mg, 63%)).

**II-35** : RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 6.38-6.50 ; 6.76-6.89 (2 m, CH de  $\text{P}_2\text{C}_2\text{Ph}_4$  phényles), 7.07-7.37 (2 m, CH de  $\text{SnPh}_3$  phényles).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) : 125.62 (s, CH des phényles sur les carbones de  $\text{P}_2\text{C}_2\text{Ph}_4$ ), 126.73 (s, CH des phényles sur les carbones de  $\text{P}_2\text{C}_2\text{Ph}_4$ ), 126.93 (m,  $\Sigma J_{\text{P-C}} = 2.3$  Hz, CH des phényles sur les phosphores), 127.50 (faux t,  $J_{\text{Sn-C}} = 10.4$  Hz, CH des phényles de  $\text{SnPh}_3$ ), 127.76 (pt,  $J_{\text{Sn-C}} = 44.5$  Hz, CH des phényles de  $\text{SnPh}_3$ ), 128.93 (s large, CH des phényles sur les phosphores), 133.11 (m,  $\Sigma J_{\text{P-C}} = 9.7$  Hz,  $C_{\text{ipso}}$  des phényles sur les carbones de  $\text{P}_2\text{C}_2\text{Ph}_4$ ), 135.24 (s large, CH des phényles sur les phosphores), 137.04 (pt,  $J_{\text{Sn-C}} = 37.7$  Hz, CH des phényles de  $\text{SnPh}_3$ ), 139.83 (m,  $\Sigma J_{\text{P-C}} = 4.1$  Hz,  $C_{\text{ipso}}$  des phényles sur les phosphores), 147.65 (m,  $\Sigma J_{\text{P-C}} = 3.0$  Hz,  $C_{\text{ipso}}$  des phényles de  $\text{SnPh}_3$ ), 165.82 (m,  $\Sigma J_{\text{P-C}} = 3.0$  Hz,  $\text{P}_2\text{C}_2\text{Ph}_4$ ).

RMN  $^{31}\text{P}$  (THF, 121.5 MHz) : 229.01 (faux t,  $^2J_{\text{Sn-P}} = 57.9$  Hz).

Analyse élémentaire mesurée: C, 66.61; H, 4.56%. Calculée pour  $\text{C}_{88}\text{H}_{70}\text{P}_4\text{RuSn}_2$ : C, 66.48; H, 4.44%.

**II-36** : RMN  $^1\text{H}$  (THF- $d_8$ , 300MHz): 6.34-7.51 ( m, CH de phényles).

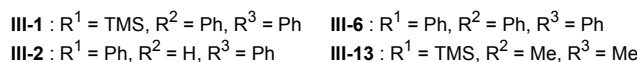
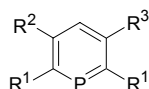
RMN  $^{31}\text{P}$  (THF, 121.5 MHz) : 223.64 (faux t,  $^2J_{\text{Sn-P}} = 144.8$  Hz). Le complexe **II-36** se décompose dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ou le  $\text{CDCl}_3$  et est trop peu soluble dans le THF- $d_8$  pour qu'un spectre  $^{13}\text{C}$  soit enregistré dans un temps raisonnable.

Analyse élémentaire mesurée: C, 68.57; H, 4.43%. Calculée pour  $\text{C}_{88}\text{H}_{70}\text{P}_4\text{FeSn}_2$ : C, 68.43; H, 4.57%.

## C. Synthèses des composés présentés au chapitre 3

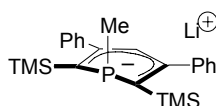
### 1) Synthèse et étude des anions $\lambda^4$ de phosphinine

#### i. Phosphinines **III-1**, **III-2**, **III-6** et **III-13**



La synthèse de la (3,5)-diphenyl-(2,6)-bistrimethylsilylphosphinine **III-1** a été décrite dans les références [11, 12], celle de la (2,3,6)-triphenylphosphinine **III-2** l'est dans la référence [13], celle de la (2,3,5,6)-tetra-phenyl **III-6** et de la (3,5)-dimethyl-(2,6)-bistrimethylsilylphosphinine **III-13** le sont dans les références [14] et [15] resp..

#### ii. Anion de phosphine **III-3**



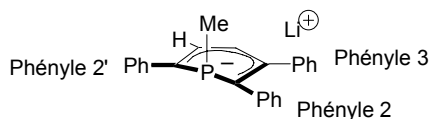
A une solution de phosphinine **III-1** (50 mg, 0.127 mmol) dans 2 mL de THF (resp. d'hexane) sont ajoutés une solution de MeLi dans l'éther (80  $\mu\text{L}$ , 0.127 mmol, 1.6 M) à  $-78^\circ\text{C}$ . La solution passe instantanément d'incolore à rouge vif (resp. jaune). La solution est remontée à température ambiante et la formation complète de l'anion **III-3** est attestée par RMN  $^{31}\text{P}$ . Le solvant peut alors être tiré à sec pour fournir une poudre rouge (resp. jaune) extrêmement sensible à l'eau et à l'oxygène (rendement quantitatif déterminé par RMN).

RMN  $^1\text{H}$  (THF- $d_8$ ) : -0.16 (s, 18 H, Si-(CH $_3$ ) $_3$ ), 0.42 (d,  $^2J_{\text{HP}} = 5.4$  Hz, 3 H, P-CH $_3$ ), 5.13 (d,  $^4J_{\text{HP}} = 2.3$  Hz, 1 H,  $H_4$ ), 7.02-7.12 (m, 6 H, C $_3\text{H}$  et C $_4\text{H}$  de Ph), 7.41 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.04$  Hz, 4 H, C $_2\text{H}$  de Ph).

RMN  $^{13}\text{C}$  (THF- $d_8$ ) : 5.66 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 9.8$  Hz, Si-(CH $_3$ ) $_3$ ), 12.81 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 27.0$  Hz, P-CH $_3$ ), 77.46 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 36.2$  Hz, C $_2$ -TMS), 111.12 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 9.8$  Hz, C $_4\text{H}$ ), 126.55 (s, C $_3$  de Ph), 128.19 (s, C $_4$  de Ph), 132.27 (s, C $_2$  de Ph), 153.09 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 3.4$  Hz, C $_3$ -Ph), 154.55 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 3.4$  Hz, C $_{\text{ipso}}$  de Ph).

RMN  $^{31}\text{P}$  (THF) : -63.92 ppm

#### iii. Anion de phosphine **III-4**



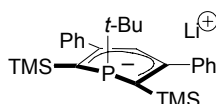
A une solution de phosphinine **III-2** (50 mg, 0.155 mmol) dans 2 mL de THF sont ajoutés une solution de MeLi dans l'éther (100  $\mu\text{L}$ , 0.155 mmol, 1.6 M) à  $-78^\circ\text{C}$ . La solution passe instantanément d'incolore à bleu profond. La solution est remontée à température ambiante et la formation complète de l'anion **III-3** est attestée par RMN  $^{31}\text{P}$ . Le solvant peut alors être tiré à sec pour fournir une poudre bleue extrêmement sensible à l'eau et à l'oxygène (rendement quantitatif déterminé par RMN).

RMN  $^1\text{H}$  (THF- $d_8$ ) : 0.57 (d,  $^2J_{\text{PH}} = 4.91$  Hz, 3 H, P- $\text{CH}_3$ ), 5.25 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.56$  Hz,  $^4J_{\text{PH}} = 0.96$  Hz, 1 H,  $\text{C}_4\text{H}$  de phosphinine), 6.38 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.15$  Hz, 1 H,  $\text{C}_4\text{H}$  de Ph 2), 6.49 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.13$  Hz, 1 H,  $\text{C}_4\text{H}$  de Ph 2'), 6.66 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 2 H,  $\text{C}_3\text{H}$  de Ph 2), 6.84 (t,  $\Sigma J = 6.29$  Hz, 1 H,  $\text{C}_3\text{H}$  de phosphinine), 6.93 (pt,  $\Sigma J = 7.49$  Hz, 2 H,  $\text{C}_3\text{H}$  de Ph 2'), 6.95-7.08 (m, 5 H,  $\text{C}_2\text{H}$  de Ph 2 +  $\text{C}_3\text{H}$  de Ph 3 +  $\text{C}_4\text{H}$  de Ph 3), 7.33 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.165$  Hz, 2 H,  $\text{C}_2\text{H}$  de Ph 3), 7.61 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.37$  Hz, 2 H,  $\text{C}_2\text{H}$  de Ph 2').

RMN  $^{13}\text{C}$  (THF- $d_8$ ) : 10.54 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 24.8$  Hz, P- $\text{CH}_3$ ), 88.68 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 4.3$  Hz,  $\text{C}_2$  de phosphinine), 94.85 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 3.9$  Hz,  $\text{C}_2'$  de phosphinine), 109.69 (s,  $\text{C}_4$  de phosphinine), 119.82 (s,  $\text{C}_4$  de Ph 2 et 2'), 125.51 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 19.6$  Hz,  $\text{C}_2$  de Ph 2'), 126.07 (s,  $\text{C}_4$  de Ph 3), 127.70 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 1.6$  Hz,  $\text{C}_3$  de Ph 2), 128.30 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 5.0$  Hz,  $\text{C}_3\text{H}$  de phosphinine), 128.92 (s,  $\text{C}_3$  de Ph 3), 129.34 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 2.0$  Hz,  $\text{C}_3$  de Ph 2'), 131.71 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 18.4$  Hz,  $\text{C}_2$  de Ph 2), 132.51 (s,  $\text{C}_2$  de Ph 3), 144.98 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 4.2$  Hz,  $\text{C}_3\text{-Ph}$ ), 150.06 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 52.7$  Hz,  $\text{C}_{\text{ipso}}$  de Ph 2'), 150.48 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 57.0$  Hz,  $\text{C}_{\text{ipso}}$  de Ph 2), 151.50 (s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$  de Ph 3).

RMN  $^{31}\text{P}$  (THF- $d_8$ ) : -60.89 ppm

iv. Anion de phosphine **III-5**



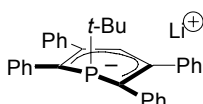
A une solution de phosphinine **III-1** (50 mg, 0.127 mmol) dans 2 mL de THF (resp. d'hexane) sont ajoutés une solution de *t*-BuLi dans l'éther (75  $\mu\text{L}$ , 0.127 mmol, 1.7 M) à  $-78^\circ\text{C}$ . La solution passe instantanément d'incolore à rose fushia (resp. orange). La solution est remontée à température ambiante et la formation complète de l'anion **III-3** est attestée par RMN  $^{31}\text{P}$ . Le solvant peut alors être tiré à sec pour fournir une poudre rose (resp. orange) extrêmement sensible à l'eau et à l'oxygène (rendement quantitatif déterminé par RMN).

RMN  $^1\text{H}$  (THF- $d_8$ ) : -0.15 (s, 18 H, Si- $(\text{CH}_3)_3$ ), 0.85 (d,  $^3J_{\text{HP}} = 10.5$  Hz, 9 H, P-C- $(\text{CH}_3)_3$ ), 5.21 (d,  $^4J_{\text{HP}} = 2.2$  Hz, 1 H,  $\text{H}_4$ ), 6.95-7.20 (m, 6 H,  $\text{C}_3\text{H}$  et  $\text{C}_4\text{H}$  de Ph), 7.53 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz, 4 H,  $\text{C}_2\text{H}$  de Ph).

RMN  $^{13}\text{C}$  (THF- $d_8$ ) : 6.31 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 10.3$  Hz, Si- $(\text{CH}_3)_3$ ), 29.40 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 17.63$  Hz, P-C- $(\text{CH}_3)_3$ ), 38.89 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 31.0$  Hz, P-C- $(\text{CH}_3)_3$ ), 75.11 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 42.5$  Hz,  $\text{C}_2\text{-TMS}$ ), 114.83 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 8.1$  Hz,  $\text{C}_4\text{H}$ ), 126.86 (s,  $\text{C}_4$  de Ph), 128.37 (s,  $\text{C}_3$  de Ph), 132.43 (s,  $\text{C}_2$  de Ph), 154.38 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 2.2$  Hz,  $\text{C}_{\text{ipso}}$  de Ph), 156.92 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 3.4$  Hz,  $\text{C}_3$  de phosphinine).

RMN  $^{31}\text{P}$  (THF) : -25.94 ppm

v. Anion de phosphine **III-7**



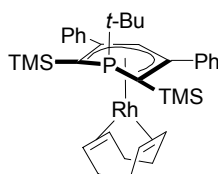
A une solution de phosphinine **III-6** (200 mg, 0.5 mmol) dans 5 mL de THF sont ajoutés une solution de *t*-BuLi dans l'éther (300  $\mu\text{L}$ , 0.5 mmol, 1.7 M) à  $-78^\circ\text{C}$ . La solution passe instantanément d'incolore à bleu profond. La solution est remontée à température ambiante et la formation complète



de l'anion **III-7** est attestée par RMN  $^{31}\text{P}$ . Le solvant peut alors être tiré à sec pour fournir une poudre bleue extrêmement sensible à l'eau et à l'oxygène (rendement quantitatif déterminé par RMN).  
RMN  $^{31}\text{P}$  (THF) : -9,12 ppm

- 2) Synthèse de complexes  $\eta^5$  d'anions de phosphinine : application en hydroformylation des alcènes

vi. Anion de phosphine **III-8**



A une solution d'anion de phosphinine **III-5** (0.509 mmol dans 5 mL de THF) fraîchement préparée est ajouté le précurseur  $[\text{RhCODCl}]_2$  (0.51 mmol, 126 mg) à température ambiante. La solution est laissée à agiter une nuit. La solution obtenue est désormais orange. Le solvant est tiré à sec et les sels sont séparés par extraction à l'hexane (3x5mL) sur célite. Le solvant est à nouveau tiré à sec pour fournir un solide jaune (285 mg, 85 %).

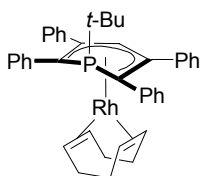
RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) : 0.24 (s, 18 H,  $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ ), 1.03 (d,  $^3J_{\text{H-P}} = 12.0$  Hz, 9 H,  $\text{P}-\text{CH}_3$ ), 1.85, 2.18 (2 m, 8 H,  $\text{CH}_2$  de COD), 4.32 (m, 4 H,  $\text{CH}$  de COD), 5.49 (s, 1 H,  $\text{H}_4$ ), 7.16-7.23, 7.45-7.49 (2 m, 10 H,  $\text{CH}$  de phényles).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) : 3.41 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 8$  Hz,  $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ ), 27.83 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 17$  Hz,  $\text{P}-\text{C}-(\text{CH}_3)_3$ ), 31.57 (s,  $\text{CH}_2$  de COD), 39.03 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 36$  Hz,  $\text{P}-\text{C}-(\text{CH}_3)_3$ ), 59.4 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 54$  Hz,  $\text{C}_2\text{-TMS}$ ), 73.63 (s,  $\text{CH}$  de COD), 95.13 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 6$  Hz,  $\text{C}_4\text{H}$ ), 128.01, 128.14, 130.03 (3 s,  $\text{CH}$  de phényles), 128.73 (s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$  de phényles), 143.54 (s,  $\text{C}_3\text{-Ph}$ ).

RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) : -17.41 (d,  $^2J_{\text{P-Rh}} = 7.3$  Hz).

Analyse élémentaire mesurée: C, 63.79; H, 7.84%. Calculée pour  $\text{C}_{35}\text{H}_{50}\text{PRhSi}_2$ : C, 63.61; H, 7.63%.

vii. Anion de phosphine **III-9**



A une solution d'anion de phosphinine **III-7** (0.5 mmol dans 5 mL de THF) fraîchement préparée est ajouté le précurseur  $[\text{RhCODCl}]_2$  (0.5 mmol, 124 mg) à température ambiante. La solution devient verte puis orange en quelques minutes. La RMN  $^{31}\text{P}$  confirme l'avancement de la réaction. La solution obtenue est désormais orange. Le solvant est tiré à sec et les sels sont séparés par extraction au dichlorométhane (3x5mL) sur célite. Le solvant est à nouveau tiré à sec pour fournir un solide orange (264 mg, 88 %).

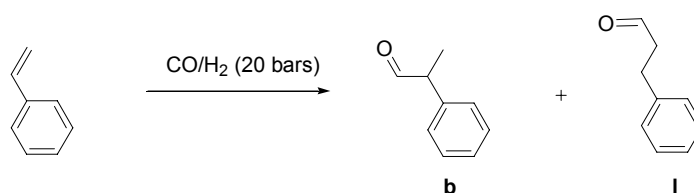
RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 0.67 (d,  $^3J_{\text{H-P}} = 10.5$  Hz, 9 H, P- $\text{CH}_3$ ), 1.91, 2.06 (2 m, 8 H,  $\text{CH}_2$  de COD), 3.88 (m, 4 H, CH de COD), 5.32 (d,  $^4J_{\text{H-P}} = 10.5$  Hz, 1 H,  $\text{H}_4$ ), 6.95-7.04, 7.18-7.30 (2 m, 10 H, CH de phényles).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 27.70 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 13$  Hz, P-C-( $\text{CH}_3$ ) $_3$ ), 31.33 (bs,  $\text{CH}_2$  de COD), 42.34 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 39$  Hz, P-C-( $\text{CH}_3$ ) $_3$ ), masqué par le signal du solvant (CH de COD), 80.23 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 17$  Hz,  $^1J_{\text{Rh-C}} = 4.0$  Hz,  $\text{C}_2\text{-TMS}$ ), 87.91 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 5$  Hz,  $\text{C}_4\text{H}$ ), 119.91 (dd,  $^2J_{\text{P-C}} = 6$  Hz,  $^1J_{\text{Rh-C}} = 3$  Hz,  $\text{C}_3\text{-Ph}$ ), 125.03 (d,  $^4J_{\text{P-C}} = 2$  Hz,  $\text{C}_{\text{meta}}\text{H}$  de phényles en  $\alpha$ ), 127.19 (s,  $\text{C}_{\text{para}}\text{H}$  de phényles en  $\alpha$ ), 127.32, 128.01, 130.60 (3 s, CH de phényles en  $\beta$ ), 131.28 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 12$  Hz,  $\text{C}_{\text{ortho}}\text{H}$  de phényles en  $\alpha$ ), 140.82 (s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$  de phényles en  $\beta$ ), 143.26 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 24$  Hz,  $\text{C}_{\text{ipso}}$  de phényles en  $\alpha$ ).

RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : -3.53 (d,  $^2J_{\text{P-Rh}} = 9.0$  Hz).

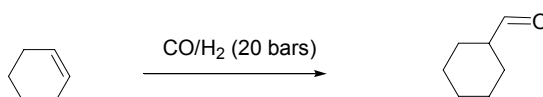
Analyse élémentaire mesurée: C, 73.72; H, 6.60%. Calculée pour  $\text{C}_{41}\text{H}_{42}\text{PRh}$ : C, 73.65; H, 6.33%.

viii. Procédure générale pour l'hydroformylation du styrène



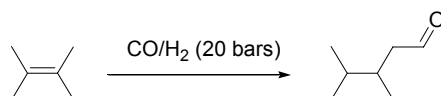
A une solution de styrène (243  $\mu\text{L}$ , 2.11 mmol) dans le toluène (5 mL) est ajouté le catalyseur sous forme de poudre (**III-8** ou **III-9**, 7 mg, 0.01 mmol) sous azote. Après dissolution complète du complexe, la solution est placée dans un autoclave, puis mise sous pression de CO puis d' $\text{H}_2$  (20 bars, 1:1). Après réaction, l'autoclave est ramené à température ambiante et dépressurise. La solution est analysée en GC avec les standards internes et les facteurs de correction requis.

ix. Procédure générale pour l'hydroformylation du cyclohexène



A une solution de cyclohexène (810  $\mu\text{L}$ , 8 mmol) dans le toluène (3 mL) est ajouté le catalyseur sous forme de poudre (**III-9**, 1.9  $\mu\text{mol}$ , 64  $\mu\text{L}$  de solution du complexe dans le toluène  $c=0.03$  mol. $\text{L}^{-1}$ ) sous azote. Après dissolution complète du complexe, la solution est placée dans un autoclave, puis mise sous pression de CO puis d' $\text{H}_2$  (20 bars, 1:1). Après réaction, l'autoclave est ramené à température ambiante et dépressurise. La solution est analysée en GC avec les standards internes et les facteurs de correction requis.

x. Procédure générale pour l'hydroformylation du (2,3)-diméthylbut-2-ène

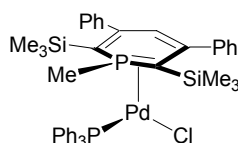


A une solution de (2,3)-diméthylbut-2-ène (3.57 mL, 30 mmol) dans le toluène (3 mL) est ajouté le catalyseur sous forme de poudre (**III-9**, 20 mg, 0.03 mmol) sous azote. Après dissolution complète

du complexe, la solution est placée dans un autoclave, puis mise sous pression de CO puis d'H<sub>2</sub> (20 bars, 1:1). Après réaction, l'autoclave est ramené à température ambiante et dépressurisé. La solution est analysée en GC avec les standards internes et les facteurs de correction requis.

- 3) Synthèse d'un complexe  $\eta^2$  d'anion de phosphinine et étude expérimentale et théorique de sa fluxionalité.

xi. Complexe de palladium **III-10**



A une solution d'anion de phosphinine **III-3** (0.127 mmol dans 2 mL de THF) fraîchement préparée est ajouté le précurseur [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (89 mg, 0.13 mmol) à -78°C. La solution est laissée à agiter pendant 6 heures, puis le bain froid est lentement remonté à température ambiante sur une période de 14 heures. La solution est alors orange. Les sels de lithium sont enlevés par extraction au CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x5 mL). Après tirage à sec du solvant, un solide orange est récupéré et lavé à l'éther (3x5 mL). Le produit est obtenu sous forme d'une poudre jaune (87 mg, 84 % yield).

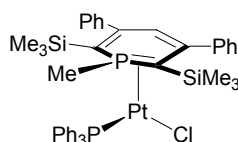
RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : -1.15 (s, 18 H, Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.82 (d, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 12.3 Hz, 3 H, P-CH<sub>3</sub>), 6.34 (d, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 5.9 Hz, 1 H, H<sub>para</sub>), 7.33-7.74 (m, 25 H, CH de phényles).

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) : 3.23 (s, Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 11.5 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 40.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 11.1 Hz, P-CH<sub>3</sub>), 124.33 (dd, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 29.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 9.7 Hz, C<sub>para</sub>H), 127.59, 130.61 (2 s, CH de phényles de la phosphinine), 128.16 (s, CH de PPh<sub>3</sub>), 128.30, 134.64 (2 d, J<sub>PC</sub> = 10.1, 13.6 Hz, CH de PPh<sub>3</sub>), 129.68 (t, ΣJ<sub>PC</sub> = 24.7 Hz, C<sub>ortho</sub>-TMS), 130.23 (d, J<sub>PC</sub> = 1.7 Hz, CH de phényles de la phosphinine), 133.47 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 36.1 Hz, C<sub>ipso</sub> de PPh<sub>3</sub>), 145.27 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 14.9 Hz, C<sub>meta</sub>-Ph), 158.17 (dd, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 3.8 Hz, C<sub>ipso</sub> de phényles de la phosphinine).

RMN <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>) : 12.35 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 31.7 Hz, P de phosphinine), 25.30 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 31.7 Hz, P de PPh<sub>3</sub>).

Analyse élémentaire mesurée: C, 62.30; H, 5.91%. Calculée pour C<sub>42</sub>H<sub>47</sub>ClP<sub>2</sub>PdSi<sub>2</sub>: C, 62.14; H, 5.84%.

xii. Complexe de platine **III-12**



A une solution d'anion de phosphinine **III-3** (0.127 mmol dans 2 mL de THF) fraîchement préparée est ajouté le précurseur [PtCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (100 mg, 0.13 mmol) à -78°C. La solution est laissée à agiter pendant 6 heures, puis le bain froid est lentement remonté à température ambiante sur une période de 14 heures. La solution est alors orange. Les sels de lithium sont enlevés par extraction au CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

(3x5 mL). Après tirage à sec du solvant, un solide orange est récupéré et lavé à l'éther (3x5 mL) puis à l'hexane (3x5 mL). Le produit est obtenu sous forme d'une poudre jaune (93 mg, 81 % yield).

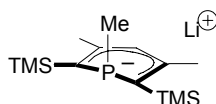
RMN  $^1\text{H}$  (THF- $d_8$  60°C) : -1.12 (s, 18 H, Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.93 (dd,  $^2J_{\text{HP}} = 12.3$  Hz,  $^4J_{\text{HP}} = 0.95$  Hz, 3 H, P-CH<sub>3</sub>), 6.03 (d,  $^4J_{\text{HP}} = 4.8$  Hz, 1 H,  $H_{\text{para}}$ ), 7.19-7.81 (m, 25 H, CH de phényles).

RMN  $^{13}\text{C}$  (THF- $d_8$  20°C) : 4.84 (bs, Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 13.29 (dd,  $^1J_{\text{PC}} = 42.0$  Hz,  $^3J_{\text{PC}} = 5.6$  Hz, P-CH<sub>3</sub>), 124.99 (dd,  $^3J_{\text{P-C}} = 26.5$  Hz,  $^4J_{\text{P-C}} = 7.4$  Hz,  $C_{\text{paraH}}$ ), 127.92-137.45 (m, CH de phényles et  $C_{\text{ortho-TMS}}$ ), 142.00 (bs,  $C_{\text{meta-Ph}}$ ), 147.97 (bs,  $C_{\text{ipso}}$  de phényles). Le spectre présente de nombreux pics larges du fait du phénomène de fluxionnalité.

RMN  $^{31}\text{P}$  (THF- $d_8$  20°C) : -18.07 (d avec satellites,  $^1J_{\text{PPT}} = 2792.98$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 24.1$  Hz, P de phosphinine), 26.73 (td,  $^1J_{\text{PPT}} = 4752.21$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 24.1$  Hz, P de PPh<sub>3</sub>).

Analyse élémentaire mesurée: C, 55.76; H, 5.53%. Calculée pour C<sub>42</sub>H<sub>47</sub>ClP<sub>2</sub>PtSi<sub>2</sub>: C, 56.02; H, 5.26%.

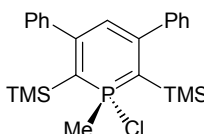
xiii. Anion de phosphinine **III-14**



A une solution de phosphinine **III-13** (40 mg, 0.149 mmol) dans 2 mL d'hexane sont ajoutés une solution de MeLi dans l'éther (100  $\mu\text{L}$ , 0.149 mmol, 1.7 M) à -78 °C. La solution passe instantanément d'incolore à jaune. La solution est remontée à température ambiante et la formation complète de l'anion **III-14** est attestée par RMN  $^{31}\text{P}$ . Le solvant peut alors être tiré à sec pour fournir une poudre jaune extrêmement sensible à l'eau et à l'oxygène (rendement quantitatif déterminé par RMN).

RMN  $^{31}\text{P}$  (THF) : -58,04 ppm.

xiv.  $\lambda^5$ -phosphinine **III-15**



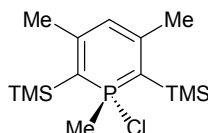
A une solution d'anion de phosphinine **III-3** (0.127 mmol) fraîchement préparée dans le THF (2 mL) est ajouté de l'hexachloroéthane (30 mg, 0.127 mmol) à -78 °C. La solution est ramenée à température ambiante, le solvant est tiré à sec et le solide résultant est extrait à l'hexane (3x2 mL). Le produit est récupéré sous forme d'une huile jaune (49 mg, 87%).

RMN  $^1\text{H}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 0.14 (s, 18 H, Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.51 (d,  $^2J_{\text{H,P}} = 15.7$  Hz, 3 H, P-CH<sub>3</sub>), 6.07 (d,  $^4J_{\text{H,P}} = 4.7$  Hz, 1 H,  $H_4$ ), 7.01-7.30 (m, 10 H, CH de Ph).

RMN  $^{13}\text{C}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) : 3.75 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 3.3$  Hz, Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 27.61 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 96.3$  Hz, P-CH<sub>3</sub>), 88.82 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 49.4$  Hz,  $C_2$ -TMS), 117.44 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 41.1$  Hz,  $C_4\text{H}$ ), 127.51 (s,  $C_2$   $C_3$   $C_4$  de phényles, deux s sont masqués par le signal du solvant), 146.44 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 19.5$  Hz,  $C_3$ -Ph), 159.83 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 8.7$  Hz,  $C_{\text{ipso}}$  de phényles).

RMN  $^{31}\text{P}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) : 63.7 ppm.

xv.  $\lambda^5$ -phosphinine **III-16**



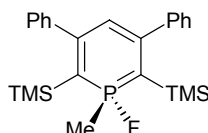
A une solution d'anion de phosphinine **III-14** (0.149 mmol) fraîchement préparée dans l'hexane (2 mL) est ajouté de l'hexachloroéthane (35 mg, 0.149 mmol) à -78 °C. La solution est ramenée à température ambiante, le solvant est tiré à sec et le solide résultant est extrait à l'hexane (3x2 mL). Le produit est récupéré sous forme d'une huile jaune (49 mg, 87%).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 0.39 (s, 18 H, Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.12 (d,  $^4J(\text{H},\text{P}) = 0.9$  Hz, 6 H, C<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.24 (d,  $^2J(\text{H},\text{P}) = 16.3$  Hz, 3 H, P-CH<sub>3</sub>), 5.67 (d,  $^4J(\text{H},\text{P}) = 5.0$  Hz, 1 H, H<sub>4</sub>).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) : 3.40 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 3.4$  Hz, Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 27.11 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 18.9$  Hz, C<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 30.40 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 105.8$  Hz, P-CH<sub>3</sub>), 88.20 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 53.4$  Hz, C<sub>2</sub>-TMS), 115.78 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 40.9$  Hz, C<sub>4</sub>H), 155.89 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 9.2$  Hz, C<sub>3</sub>-Me).

RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) : 63.7 ppm.

xvi.  $\lambda^5$ -phosphinine **III-17**



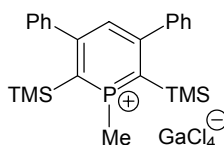
A une solution de  $\lambda^5$ -phosphinine **III-15** (49 mg, 0.111 mmol) dans le THF (2 mL) est ajouté du AgBF<sub>4</sub> (22 mg, 0.111 mmol). La solution est laissée à agiter 24 heures. L'avancement de la réaction est vérifiée par RMN  $^{31}\text{P}$ . Le solvant est tiré à sec et le solide résultant est extrait à l'hexane (3x2 mL). Le produit est isolé sous forme d'une huile marron pâle (35 mg, 74%).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 0.11 (s, 18 H, Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.96 (d,  $^2J(\text{H},\text{P}) = 14.7$  Hz, 3 H, P-CH<sub>3</sub>), 5.90 (dd,  $^4J(\text{H},\text{P}) = 7.0$  Hz,  $^5J(\text{H},\text{P}) = 0.6$  Hz, 1 H, H<sub>4</sub>), 7.04-7.31 (m, 10 H, CH de Ph).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) : 3.36 (s, Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 22.91 (dd,  $^1J_{\text{P-C}} = 100.8$  Hz,  $^2J_{\text{F-C}} = 54.2$  Hz, P-CH<sub>3</sub>), 84.34 (dd,  $^1J_{\text{P-C}} = 67.2$  Hz,  $^2J_{\text{F-C}} = 26.3$  Hz, C<sub>2</sub>-TMS), 113.10 (dd,  $^3J_{\text{P-C}} = 31.8$  Hz,  $^4J_{\text{F-C}} = 12.6$  Hz, C<sub>4</sub>H), 127.36 (s, C<sub>2</sub> C<sub>3</sub> C<sub>4</sub> de phényles, deux s sont masqués par le signal du solvant), 146.99 (dd,  $^2J_{\text{P-C}} = 19.9$  Hz,  $^3J_{\text{F-C}} = 2.5$  Hz, C<sub>3</sub>-Ph), 160.64 (d,  $^3J_{\text{F-C}} = 10.9$  Hz, C<sub>ipso</sub> de phényles).

RMN  $^{31}\text{P}$  (THF) : 80.09 (d,  $^1J(\text{P},\text{F}) = 1043.2$  Hz).

xvii. Cation phosphininium **III-18**



A une solution de  $\lambda^5$ -phosphinine **III-15** (48 mg, 0.108 mmol) dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 mL) est ajoutée une solution de GaCl<sub>3</sub> (21 mg, 0.119 mmol) dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1mL) à température ambiante. La solution est

laissée à agiter 30 min. Après avoir tiré à sec le solvant le produit est obtenu pur sous forme d'une poudre beige (62 mg, 93%).

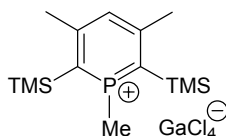
RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C): 0.21 (s, 18 H,  $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ ), 3.20 (d,  $^2J_{\text{H,P}} = 20.8$  Hz, 3 H, P- $\text{CH}_3$ ), 7.32-7.48 (m, 10 H, CH de Ph), 7.63 (d,  $^4J_{\text{H,P}} = 6.1$  Hz, 1 H,  $\text{H}_4$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$  (75.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C): 1.68 (d,  $^3J_{\text{C,P}} = 3.4$  Hz,  $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ ), 12.77 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 51.5$  Hz, P- $\text{CH}_3$ ), 128.46, 128.54, 129.40 (3 s,  $\text{C}_2$   $\text{C}_3$   $\text{C}_4$  de Ph), 134.72 (d,  $^3J_{\text{C,P}} = 51.3$  Hz,  $\text{C}_4$ ), 140.34 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 22.4$  Hz,  $\text{C}_2$ -TMS), 142.29 (d,  $^2J_{\text{C,P}} = 18.9$  Hz,  $\text{C}_3$ ), 162.45 (d,  $^3J_{\text{C,P}} = 14.9$  Hz,  $\text{C}_{\text{ipso}}$  de Ph).

RMN  $^{31}\text{P}$  (121.5 MHz, THF, 25°C) : 160.23 (s).

Analyse élémentaire mesurée: C 46,53; H, 5,22%. Calculée pour  $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{Cl}_4\text{GaPSi}_2$ : C, 46,55; H, 5,21%.

xviii. Cation phosphininium **III-19**



A une solution de  $\lambda^5$ -phosphinine **III-16** (38 mg, 0.119 mmol) dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 mL) est ajoutée une solution de  $\text{GaCl}_3$  (23 mg, 0.131 mmol) dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 mL) à température ambiante. La solution est laissée à agiter 30 min. Après avoir tiré à sec le solvant le produit est obtenu pur sous forme d'une poudre beige (52 mg, 88%).

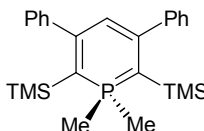
RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 0.55 (s, 18 H,  $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ ), 2.71 (d,  $^2J_{\text{H,P}} = 2.4$  Hz, 3 H, P- $\text{CH}_3$ ), 3.03 (d,  $^2J_{\text{H,P}} = 20.9$  Hz, 3 H, P- $\text{CH}_3$ ), 7.50 (d,  $^4J_{\text{H,P}} = 6.1$  Hz, 1 H,  $\text{H}_4$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 0.97 (d,  $^3J_{\text{C,P}} = 3.7$  Hz,  $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ ), 10.91 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 53.6$  Hz, P- $\text{CH}_3$ ), 26.92 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 17.1$  Hz, P- $\text{CH}_3$ ), 134.72 (d,  $^3J_{\text{C,P}} = 53.2$  Hz,  $\text{C}_4$ ), 136.46 (d,  $^2J_{\text{C,P}} = 30.2$  Hz,  $\text{C}_2$ ), 158.94 (d,  $^2J_{\text{C,P}} = 15.4$  Hz,  $\text{C}_3$ ).

RMN  $^{31}\text{P}$  (THF) : 156.86 (s).

Analyse élémentaire mesurée: C, 33,93; H, 5,68%. Calculée pour  $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{Cl}_4\text{GaPSi}_2$ : 33,97; H, 5,70%.

xix.  $\lambda^5$ -phosphinine **III-20**



A une solution fraîchement préparée de phosphininium **III-18** (0.111 mmol) dans TH (2 mL) est ajoutée une solution de MeLi dans l'éther (70  $\mu\text{L}$ , 0.111 mmol, 1.6 M) à -78 °C. La solution est agitée à cette température pendant 10 min. De retour à température ambiante, le solvant est tiré à sec et le solide récupéré est extrait à l'hexane (2x2 mL) et isolé sous forme d'une poudre jaune pâle (41 mg, 88%).

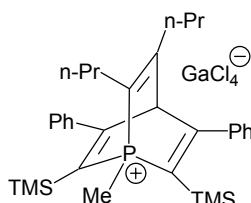
RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) : -0.06 (s, 18 H,  $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ ), 1.29 (d,  $^2J_{\text{H-P}} = 12.1$  Hz, 6 H, P- $\text{CH}_3$ ), 5.57 (d,  $^4J_{\text{H-P}} = 1.5$  Hz, 1 H,  $\text{H}_4$ ), 7.02-7.35 (m, 10 H, CH de phényles).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) : 4.51 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 1.5$  Hz,  $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ ), 19.42 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 56.9$  Hz,  $\text{P}-\text{CH}_3$ ), 66.54 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 51.1$  Hz,  $\text{C}_2\text{-TMS}$ ), 112.40 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 27.3$  Hz,  $\text{C}_4\text{H}$ ), 127.28, 127.87, 129.26 (3 s,  $\text{C}_2$   $\text{C}_3$   $\text{C}_4$  de phényles), 147.76 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 17.0$  Hz,  $\text{C}_3\text{-Ph}$ ), 159.90 (s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$  de phényles).

RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) : 10.5 ppm

Analyse élémentaire mesurée: C, 71,07; H, 8,36%. Calculée pour  $\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{PSi}_2$ : C, 71,04; H, 8,35%.

xx. Cation phosphabarrélium **III-21**



A une solution fraîchement préparée de phosphininum **III-18** (0.111 mmol) dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 mL) est ajouté du 4-octyne sec et dégazé (17  $\mu\text{L}$ , 0.111 mmol) à température ambiante. La solution obtenue est agitée à température ambiante 24 heures. Après avoir tiré à sec le solvant, le produit est isolé sous forme d'une poudre beige (71 mg, 86%).

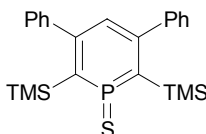
RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) : 0.04 (s, 18 H,  $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ ), 0.78, 0.92 (2 t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$  de propyles), 1.12-1.23, 1.41-1.50, 2.34-2.39, 2.45-2.58 (4 m, 8 H,  $\text{CH}_2$  de propyles), 2.70 (d,  $^2J_{\text{H-P}} = 13.9$  Hz, 3 H,  $\text{P}-\text{CH}_3$ ), 5.52 (d,  $^4J_{\text{H-P}} = 6.0$  Hz, 1 H,  $\text{H}_4$ ) 6.93-7.00, 7.32-7.48 (2 m, 10 H,  $\text{CH}$  de phényles).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) : 0.61 (s,  $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ ), 3.33 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 51.7$  Hz,  $\text{P}-\text{CH}_3$ ), 13.19, 13.39 (2 s,  $\text{CH}_3$  de propyles), 20.77, 23.11 (2 s,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$  de propyles), 28.12, 35.56 (2 d,  $^2J_{\text{P-C}} = 8.8, 10.2$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-C}_2\text{H}_5$  de propyles), 74.69 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 54.8$  Hz,  $\text{C}_4\text{H}$ ), 126.54, 128.92, 129.72 (3 s,  $\text{C}_2$   $\text{C}_3$   $\text{C}_4$  de phényles), 126.58 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 19.0$  Hz,  $\text{C}_2\text{-TMS}$ ), 127.49 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 59.8$  Hz,  $\text{C}=\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{-P}$ ), 127.49 (d,  $^1J_{\text{P-C}} = 59.8$  Hz,  $\text{C}=\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{-P}$ ), 139.62 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 16.9$  Hz,  $\text{C}_{\text{ipso}}$  de phényles), 161.95 (s,  $(\text{C}_3\text{H}_7)\text{-C}=\text{C-P}$ ), 178.29 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 9.0$  Hz,  $\text{C}_3\text{-Ph}$ ).

RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) : 4.36 ppm.

Analyse élémentaire mesurée: C, 53,28; H, 6,51%. Calculée pour  $\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{Cl}_4\text{GaPSi}_2$ : C, 53,32; H, 6,51%.

xxi. Sulfure du phosphinine **III-22**



Une solution de **III-1** (200 mg, 0.51 mmol) et de soufre (24 mg, 1.5 eq) dans 2 mL de toluène est préparée et chauffée 5 jours à 90 °C. L'avancement de la réaction est vérifiée par RMN  $^{31}\text{P}$ . La solution jaune est ramenée à température ambiante. Le solvant est tiré à sec et le solide obtenu est lavé à l'hexane (3x5mL). Le composé est isolé comme une poudre jaune pâle (197 mg, 91%).

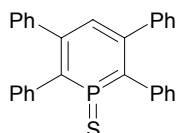
RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 0.162 (s, 18 H,  $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ ), 6.69 (d,  $^4J_{\text{H-P}} = 3.9$  Hz, 1 H,  $\text{H}_4$ ), 7.24-7.28, 7.35-7.37 (m, 10 H,  $\text{CH}$  de phényles).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 1.50 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 3.2$  Hz,  $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ ), 124.45 (d,  $^3J_{\text{P-C}} = 43.0$  Hz,  $\text{C}_4\text{H}$ ), 128.16, 128.19, 128.65 (3 s, phényles  $\text{CH}$ ), 134.90 (d,  $J_{\text{P-C}} = 19.4$  Hz,  $\text{C}_2\text{-TMS}$ ), 145.04 (d,  $J_{\text{P-C}} = 5.3$  Hz,  $\text{C}_3\text{-Ph}$ ), 159.87 (d,  $J_{\text{P-C}} = 9.3$  Hz,  $\text{C}_{\text{ipso}}$  de phényles).

RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 191.61 ppm (s).

Analyse élémentaire mesurée: C, 64.81; H, 6.99%. Calculée pour  $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{PSSi}_2$ : C, 65.05; H, 6.88%.

xxii. Sulfure du phosphinine **III-23**



Une solution de **III-6** (200 mg, 0.5 mmol) et de soufre (24 mg, 1.5 eq) dans 4 mL de toluène est préparée et chauffée une semaine à 100 °C. L'avancement de la réaction est vérifiée par RMN  $^{31}\text{P}$ . En ramenant la solution jaune à température ambiante, un précipité jaune pâle apparaît. Le solide est filtré puis lavé à l'hexane (3x5mL). Le composé est isolé comme une poudre jaune pâle (203 mg, 94%).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 7.11 (d,  $^4J_{\text{H-P}} = 7.4$  Hz, 1 H,  $\text{H}_4$ ), 7.13-7.29 (m, 20 H,  $\text{CH}$  de phényles).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 124.56 (d,  $J_{\text{P-C}} = 27.8$  Hz,  $\text{CH}$  de phényles), 127.65 (s,  $\text{CH}$  de phényles), 127.75 (d,  $J_{\text{P-C}} = 2.6$  Hz,  $\text{CH}$  de phényles), 128.07 (s,  $\text{CH}$  de phényles), 128.23 (d,  $J_{\text{P-C}} = 1.19$  Hz,  $\text{CH}$  de phényles), 129.47 (s,  $\text{CH}$  de phényles), 131.65 (d,  $J_{\text{P-C}} = 9.0$  Hz,  $\text{C}_4\text{H}$ ), 135.00 (d,  $J_{\text{P-C}} = 5.3$  Hz,  $\text{C}_3$ ), 139.15 (d,  $J_{\text{P-C}} = 76.6$  Hz,  $\text{C}_2$ ), 141.15 (d,  $J_{\text{P-C}} = 13.9$  Hz,  $\text{C}_{\text{ipso}}$  de ortho phényles), 151.34 (s,  $\text{C}_{\text{ipso}}$  de meta phényles).

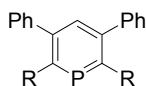
RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 159.37 ppm (s).

Analyse élémentaire mesurée: C, 80.81; H, 4.97%. Calculée pour  $\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{PS}$ : 80.53; H, 4.89%.

D. Synthèses des composés et des nanoparticules présentés au chapitre 4

- 1) Synthèse de nanoparticules d'or stabilisées par des phosphinines : immobilisation sur billes inorganiques mésoporeuses (Silice/Titane)

xxiii. Phosphinines **IV-1** et **IV-2**



**IV-1** : R = Ph

**IV-2** : R = H

**IV-1** : La phosphinine (2,3,5,6)-tétrafénylphosphinine **IV-1** est aussi appelée **III-6**, sa synthèse est décrite dans la référence <sup>[14]</sup>.



**IV-2** : A une solution de diazaphosphinine <sup>[6, 16]</sup> (63 mmol.L<sup>-1</sup>) dans 40 mL de toluène sont ajoutés 5 équivalents de phénylacétylène (1.02 g, 10.0 mmol). La solution est chauffée à 60°C pendant 5 jours. L'avancement de la réaction est vérifiée par RMN <sup>31</sup>P. Deux isomères de la molécules sont ainsi obtenus : la (3,5)-diphénylphosphinine (207.34 ppm) et la (2,5)-diphénylphosphinine (200.64 ppm) (3:1). Le solvant et le phénylacétylène en excès sont tirés à sec et le premier produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : pentane). La phosphinine **IV-2** est éluée dans la première fraction. Le produit est isolé sous forme d'une poudre blanche (170 mg, 35%).

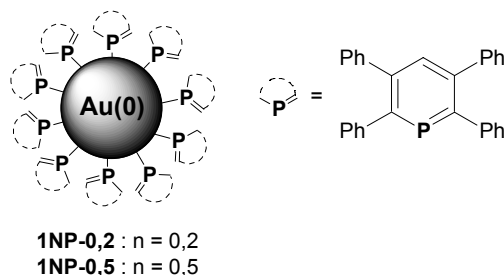
RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 7.26-7.49 (m, 6 H, *meta* et *para* CH de Ph), 7.53-7.59 (m, 4 H, *ortho* CH de Ph), 8.00 (dt, <sup>4</sup>J<sub>H,P</sub> = 2.1, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.5, 1H, H<sub>4</sub>), 8.95 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H,P</sub> = 37.0, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.5, 2H, H<sub>2</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): 127.7 (s, *ortho* CH de Ph), 128.0, 128.9 (2 s, *meta* et *para* CH de Ph), 129.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 17.5, C<sub>4</sub>), 142.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 3.0, C<sub>ipso</sub> de Ph), 147.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 15.0, C<sub>3,5</sub> de Ph), 150.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 51.8 C<sub>2,6</sub>).

RMN <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>): 206.41 (s).

Analyse élémentaire mesurée : C 82.41, H 5.32%. Calculée pour C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>P : C 82.25, H 5.28%.

xxiv. Nanoparticules **1NP-0.2** resp. **0.5**

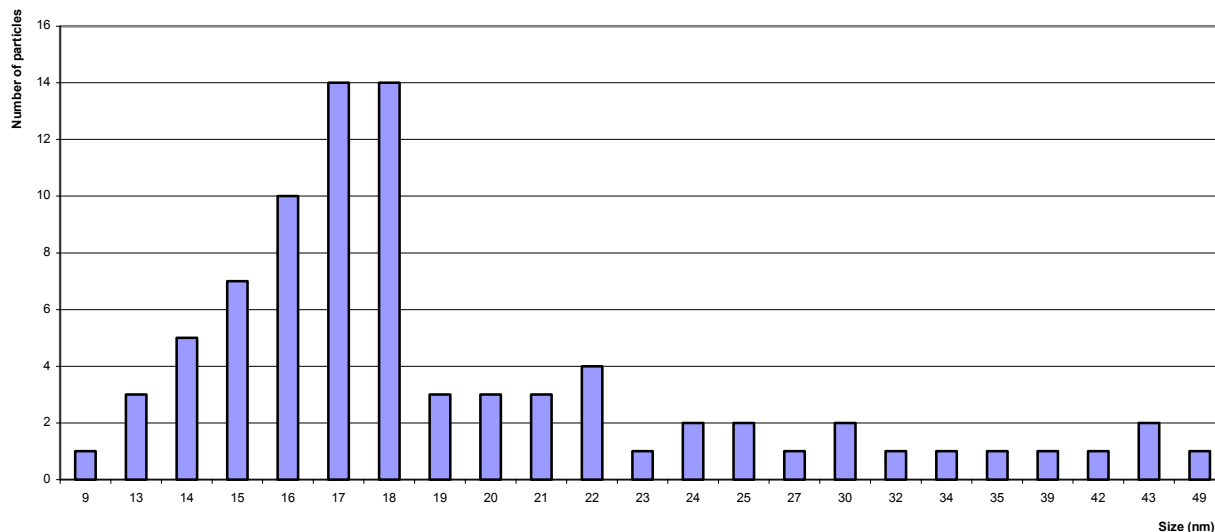


A une solution de [AuCl.SMe<sub>2</sub>] (74 mg, 0.25 mmol) et de phosphinine **IV-1** (20 mg, 0.05 mmol resp. 50 mg, 0.13 mmol) dans le THF (16 mL) est ajouté au goutte à goutte une solution de 2.5 mL de naphthalénure de sodium (128 mg, 1 mmol dans 10 mL de THF) sous agitation vive. La solution incolore devient violette dès la première goutte. Après addition complète, la solution violet foncé est laissée à agiter deux heures, le solvant est alors tiré à sec et le solide bleu foncé obtenu est lavé au pentane (2x15 mL) puis à l'eau (2x15 mL). Le solide obtenu peut être redispersé dans le THF pour une conservation optimale de quelques jours.

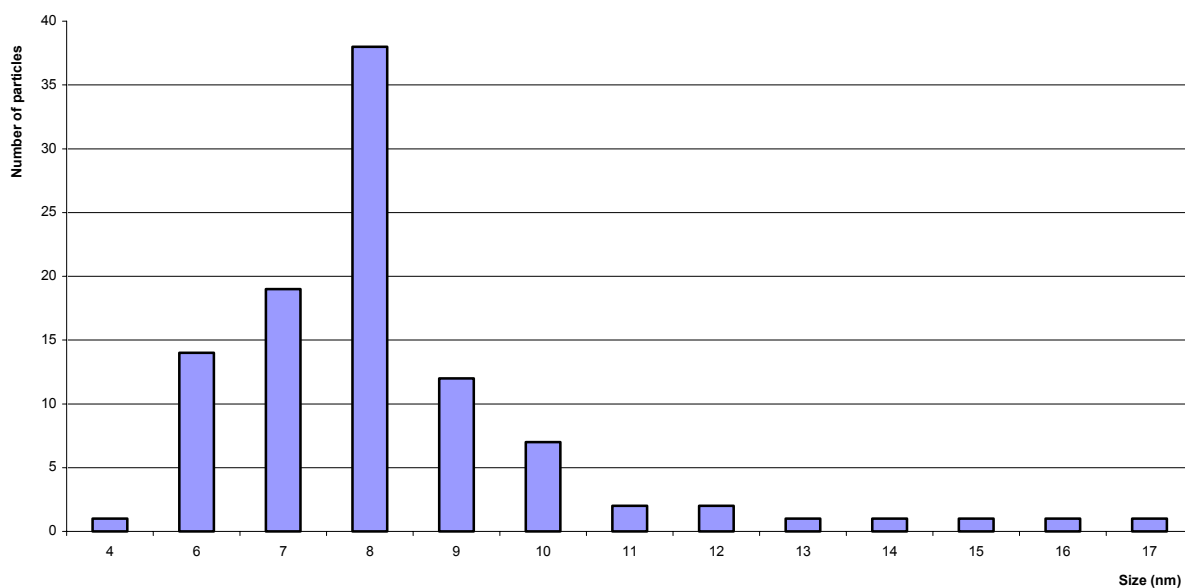
Caractérisation du matériau :

- Microscopie électronique à transmission (TEM) : Histogramme de répartition en taille

**1NP-0.2** :

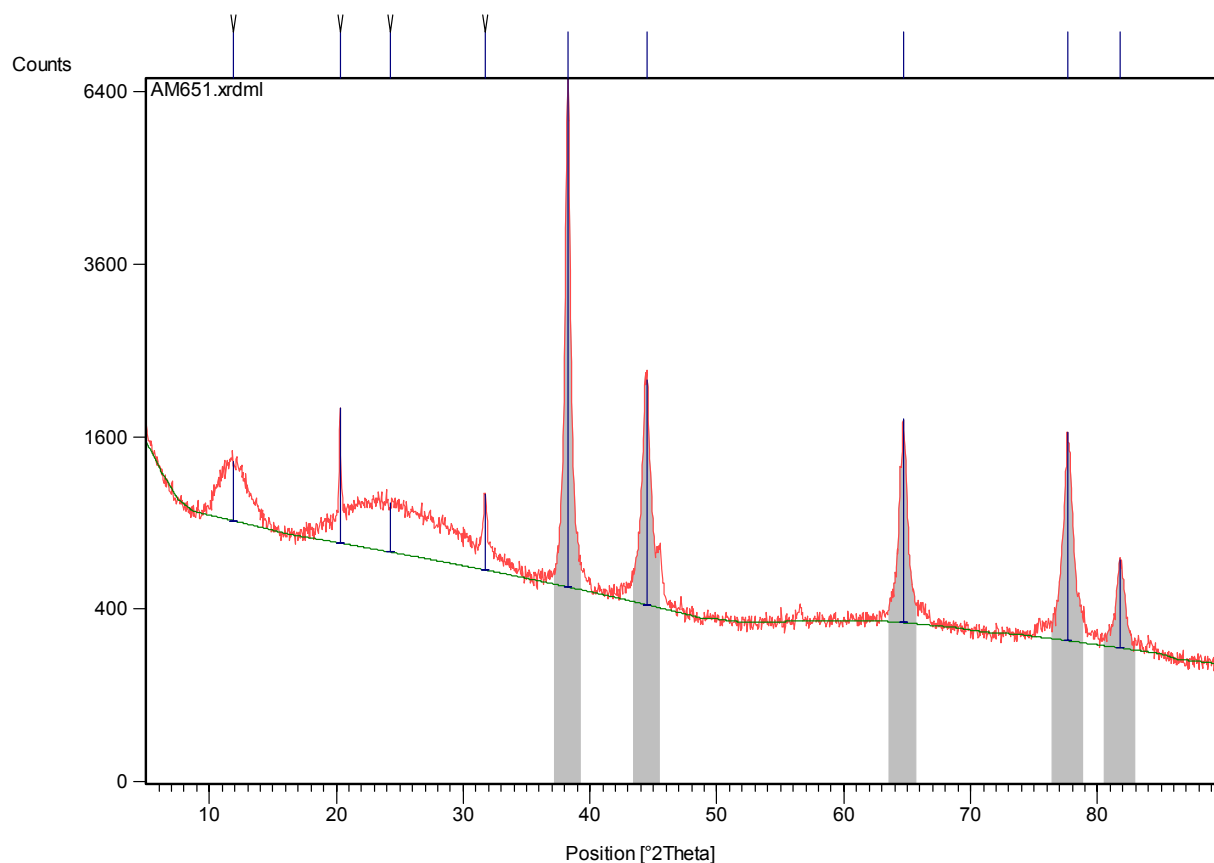


### 1NP-0.5 :



- Spectroscopie rayon X aux grands angles

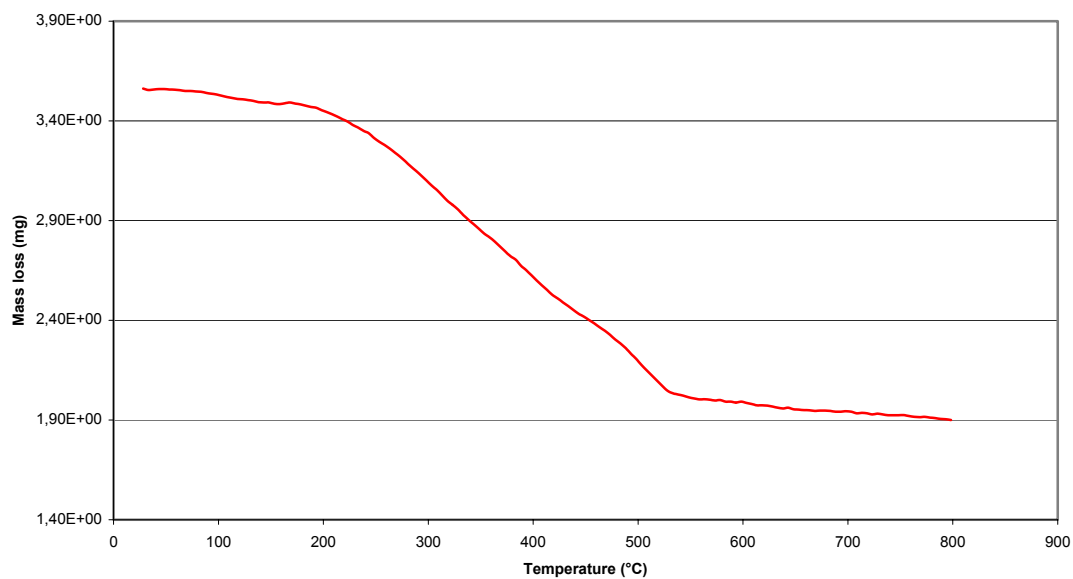
**1NP-0.5 :** Un domaine cristallin typique est évalué à 15-17 nm.<sup>[17]</sup>



- Analyse thermogravimétrique

### 1NP-0.5

#### Thermogravimetric analysis



SAMPLE MASS : 3.562 mg, TYPE OF CRUCIBLE : DTA/TG crucible Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

GAS 1 : Nitrogen, FLOW RATE 1 : 1bar

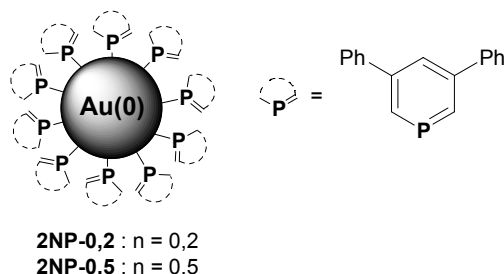
GAS 2 : oxygen, FLOW RATE 2 : 1 bar

DSC RANGE: 5000  $\mu$ V, TG RANGE :30000 mg

RANGE : 30.0°C/800.0°C, RATE : 10.00 K/min

Calculated Mass loss (160-800°C) : 45.6%

xxv. Nanoparticules **2NP-0.2** resp. **0.5**



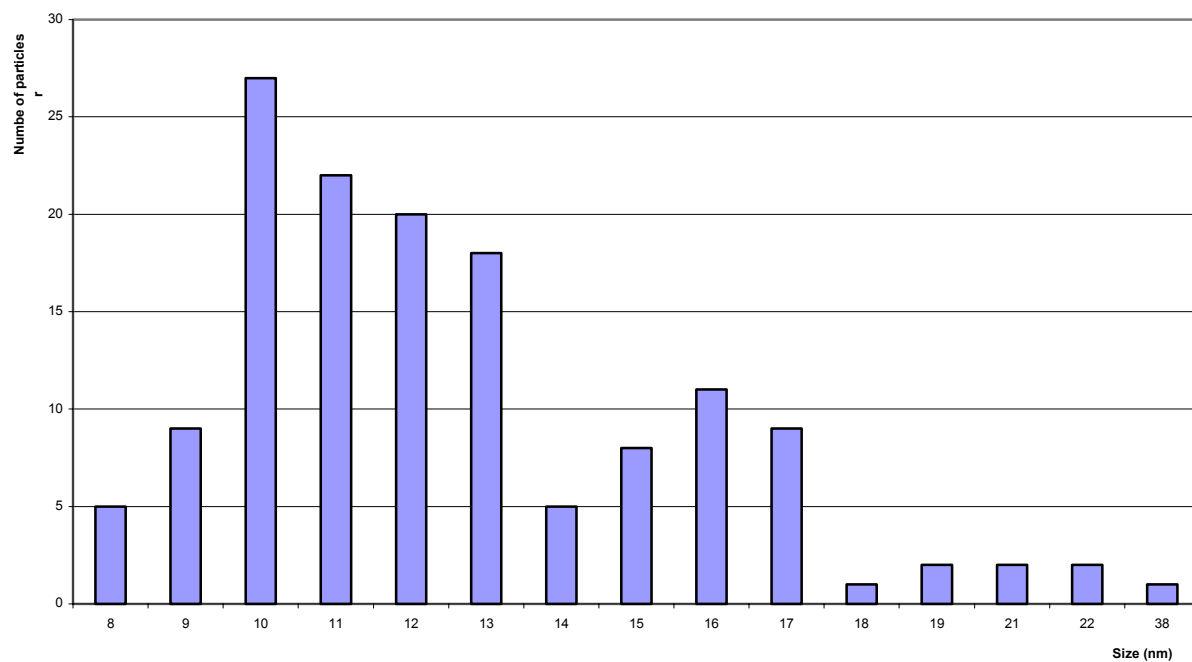
A une solution de  $[\text{AuCl.SMe}_2]$  (74 mg, 0.25 mmol) et de phosphinine **IV-2** (12 mg, 0.05 mmol resp. 32 mg, 0.13 mmol) dans le THF (16 mL) est ajouté au goutte à goutte une solution de 2.5 mL de naphthalénure de sodium (128 mg, 1 mmol dans 10 mL de THF) sous agitation vive. La solution incolore devient violette dès la première goutte. Après addition complète, la solution violet foncé est laissée à agiter deux heures, le solvant est alors tiré à sec et le solide bleu foncé obtenu est lavé au pentane (2x15 mL) puis à l'eau (2x15 mL). Le solide obtenu peut être redispersé dans le THF pour une conservation optimale de quelques jours.

Le spectre UV-visible de ces nanoparticules a été enregistré dans l'éthanol à 0.25 mmol.L<sup>-1</sup>. Le pic plasmon de ces particules présente un maximum à 635 nm.

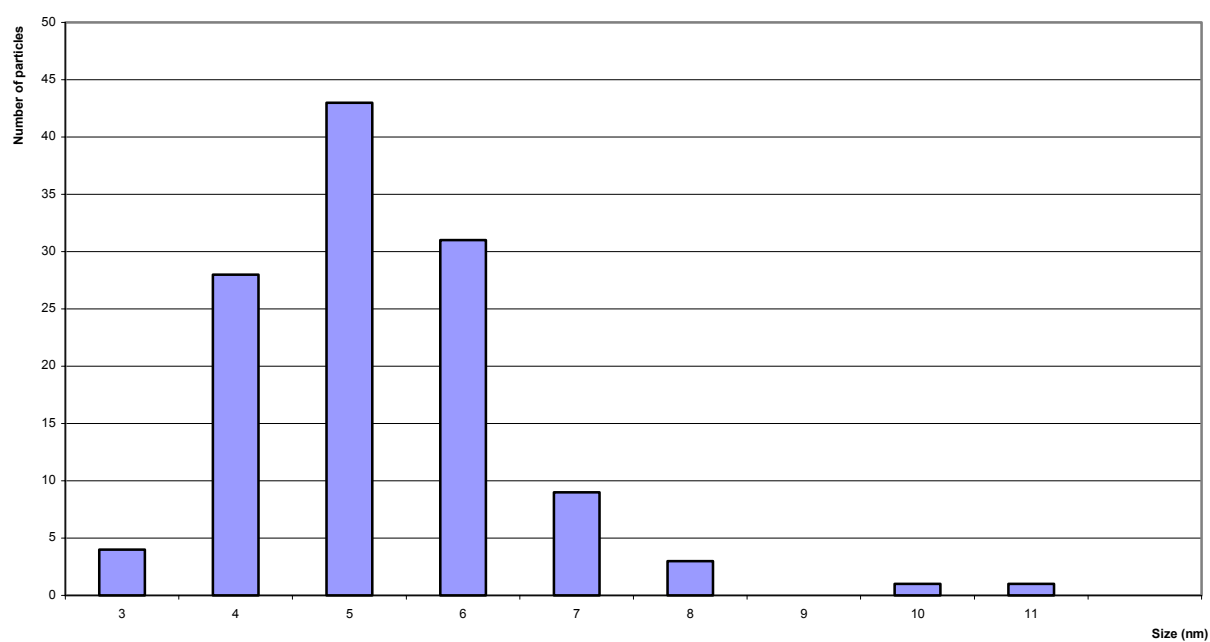
Caractérisation du matériau :

- Microscopie électronique à transmission (TEM) : Histogramme de répartition en taille

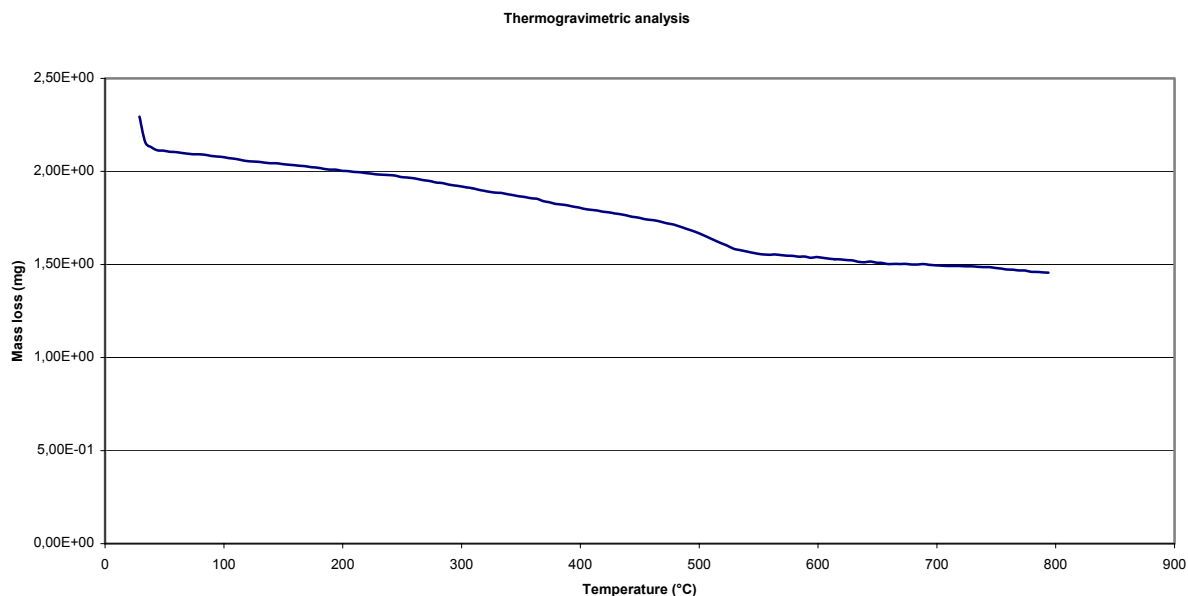
**2NP-0.2** :



**2NP-0.5 :**



**2NP-0.5**



SAMPLE MASS : 2.074 mg, TYPE OF CRUCIBLE : DTA/TG crucible Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

GAS 1 : Nitrogen, FLOW RATE 1 : 1bar

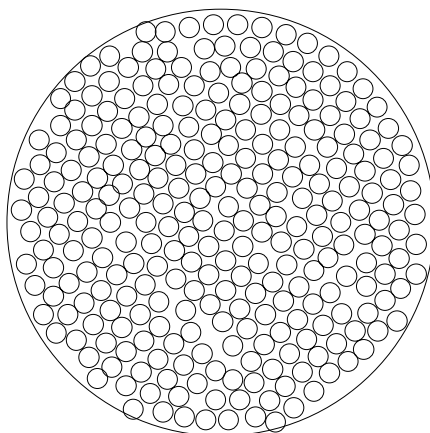
GAS 2 : oxygen, FLOW RATE 2 : 1 bar

DSC RANGE: 5000  $\mu$ V, TG RANGE :30000 mg

RANGE : 30.0°C/800.0°C, RATE : 10.00 K/min

Calculated Mass loss (160-800°C) : 29.6%

xxvi. Billes de silice mésoporeuse de référence **SiO<sub>2</sub>**

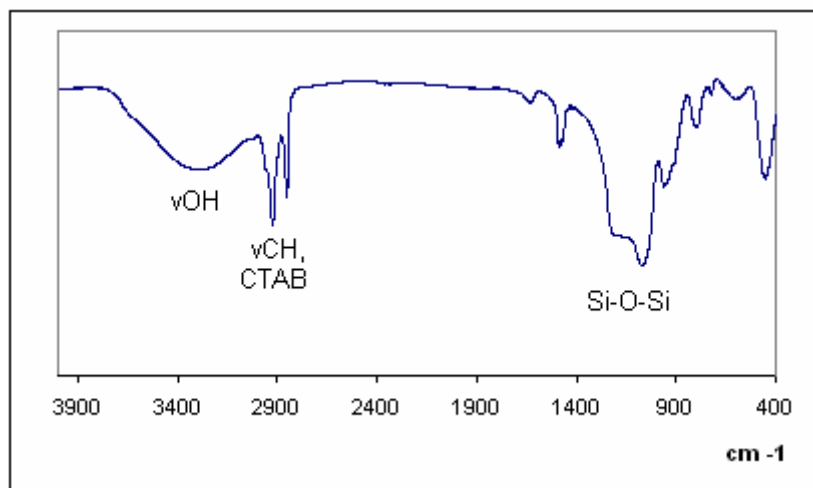


Cet échantillon est utilisé comme référence pour les expériences d'IR. Le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB, 0.360 g) est dissout dans l'éthanol (7.60 g) à température ambiante. Le tétraéthoxysilane (TEOS, 1.15 g) est alors ajouté sous agitation vigoureuse. La solution est soniquée pendant 5 min.. Le sol résultant est stable pendant des heures. Quelques minutes avant atomisation, de l'eau (1.46 g) et du HCl aqueux (0.1 M, 2.50 g) sont ajoutés lentement. Ce sol est alors atomisé avec l'air comme gaz d'atomisation. Le flux d'aérosol est chauffé à 350°C avant filtration

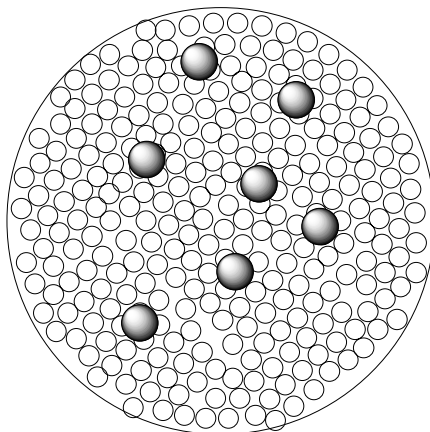
pour éviter l'agglomération des particules. Le matériau est ensuite consolidé par chauffage une nuit à 110°C. Le tensioactif est éliminé par lavage à l'éthanol dans un soxhlet pendant 12 heures.

Caractérisation du matériau :

- Spectre IR



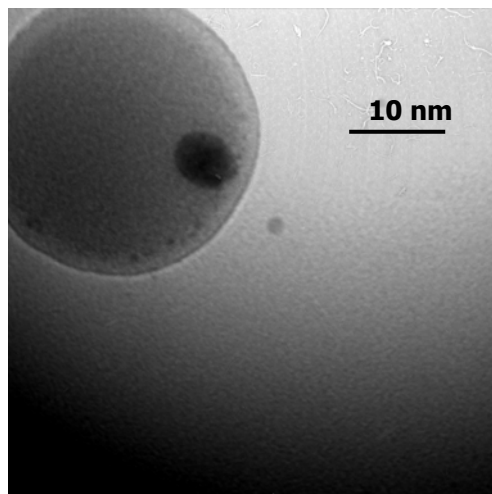
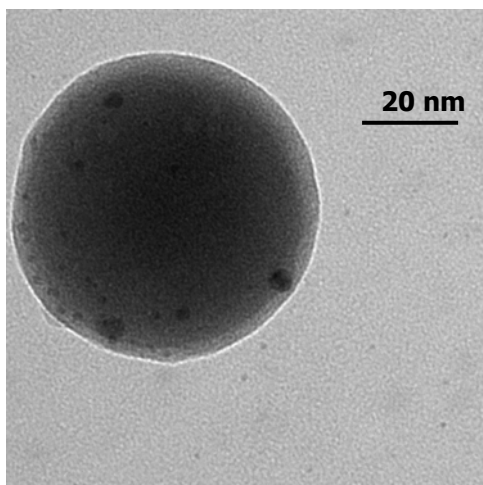
xxvii. Billes de silice mésoporeuse chargées de nanoparticules **1NP-0.5@SiO<sub>2</sub>**



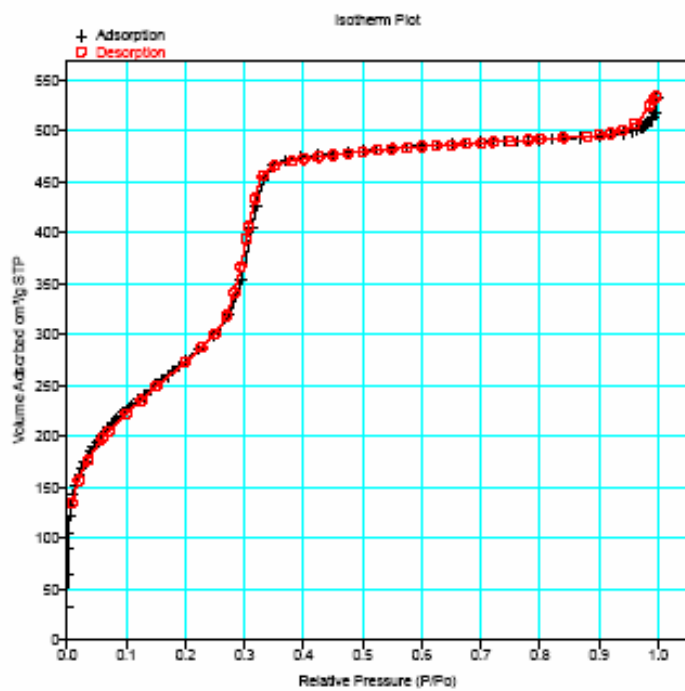
Le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB, 0.360 g) est dissout dans l'éthanol (7.60 g) à température ambiante. Le tétraéthoxysilane (TEOS, 1.15 g) est alors ajouté sous agitation vigoureuse. Après ajout de nanoparticules séchées **1NP-0.5** (0.06 g), la solution est soniquée pendant 5 min.. Le sol résultant est stable pendant des heures. Quelques minutes avant atomisation, de l'eau (1.46 g) et du HCl aqueux (0.1 M, 2.50 g) sont ajoutés lentement. Ce sol est alors atomisé avec l'air comme gaz d'atomisation. Le flux d'aérosol est chauffé à 350°C avant filtration pour éviter l'agglomération des particules. Le matériau est ensuite consolidé par chauffage une nuit à 110°C. Le tensioactif est éliminé par lavage à l'éthanol dans un soxhlet pendant 12 heures.

Caractérisation du matériau :

- Microscopie électronique à transmission (TEM) : Photos

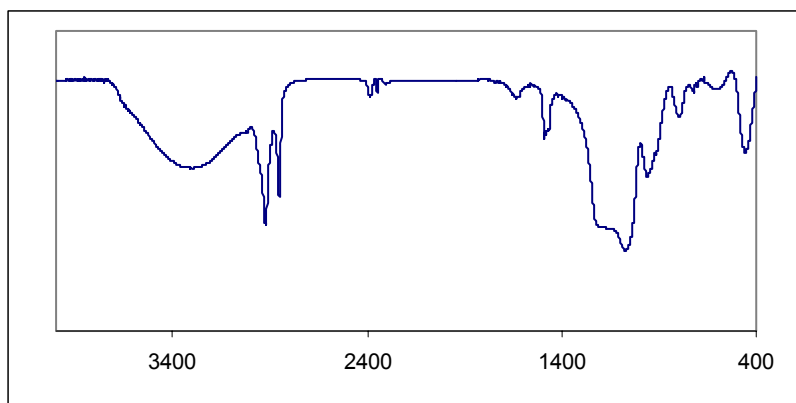


- Isotherme d'adsorption d'azote sur la poudre après consolidation et lavage.

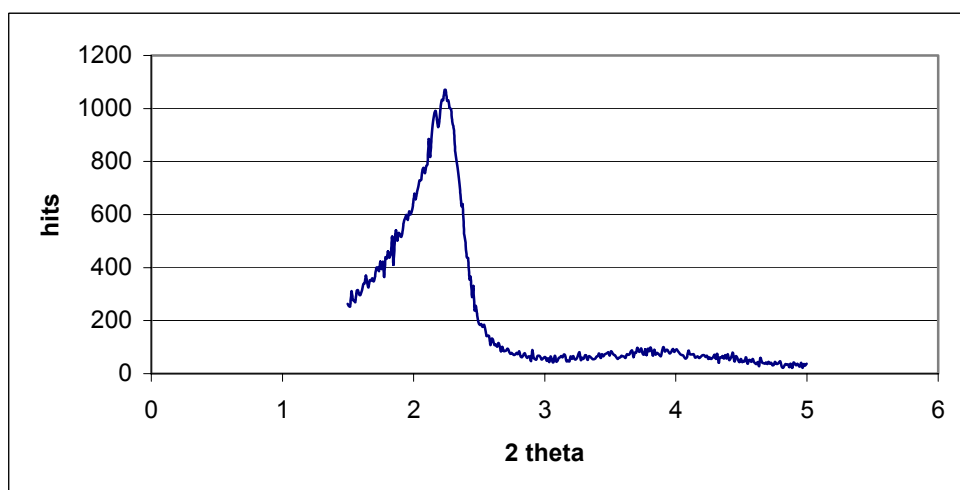


- Spectre IR

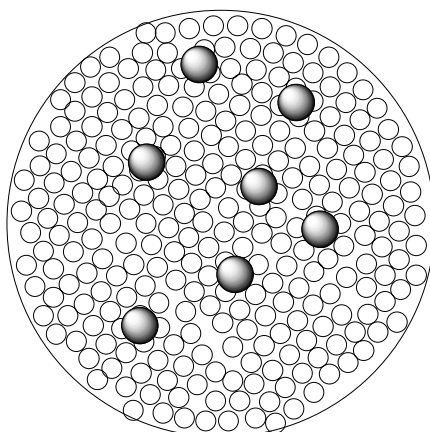




- Diffraction rayon X aux petits angles



xxviii. Billes de silice mésoporeuse chargées de nanoparticules **1NP-0.5@TiO<sub>2</sub>**

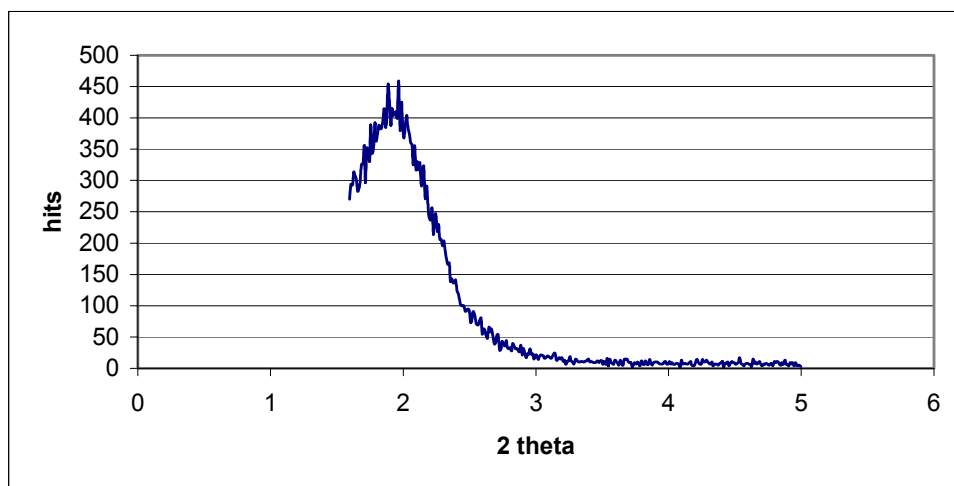


La procédure classique pour la production d'aérosol d'oxyde de titane ( $\text{TiCl}_4/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{CTAB}$  : 1/80/20/0,2) est suivie ici. Le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB, 0.410 g) est dissout dans l'éthanol (23 g) à température ambiante.  $\text{TiCl}_4$  (0,87 g) est alors ajouté lentement sous agitation vive. Après addition des nanoparticules séchées de **1NP-0.5** (20 mg), la solution est soniquée pendant 5 min, puis l'eau (2.2 g) est ajouté lentement. Ce sol est alors atomisé avec l'air comme gaz

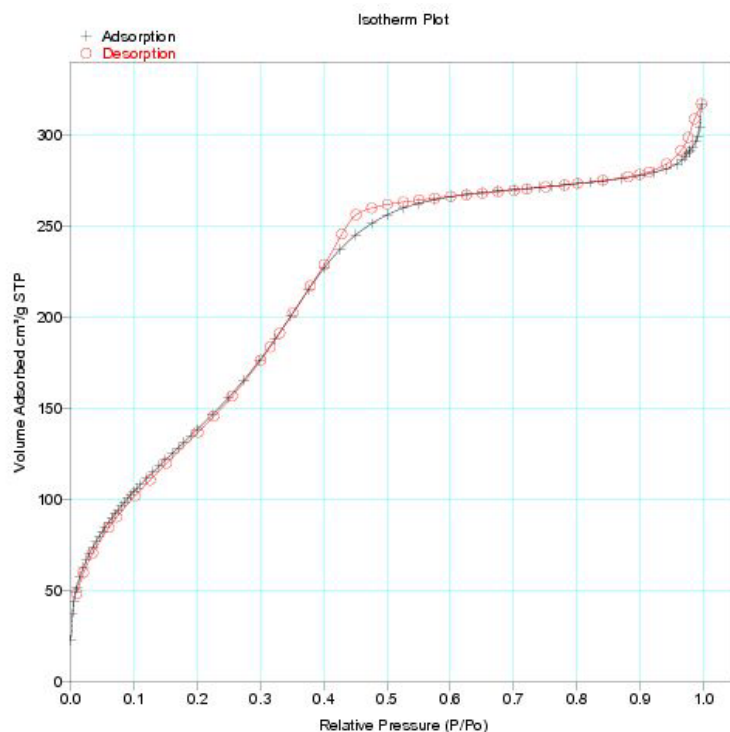
d'atomisation. Le flux d'aérosol est chauffé à 350°C avant filtration pour éviter l'agglomération des particules. Le matériau est ensuite consolidé par chauffage une nuit à 110°C. Le tensioactif est éliminé par lavage à l'éthanol dans un soxhlet pendant 12 heures.

Caractérisation du matériau :

- Diffraction rayon X aux petits angles

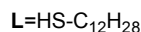
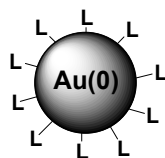


- Isotherme d'adsorption d'azote sur la poudre après consolidation et lavage.



- 2) Etude des réactions de substitution de ligands à la surface des nanoparticules. Immobilisation sur films mésoporeux et application pour la détection de petits thiols et de petites phosphines.

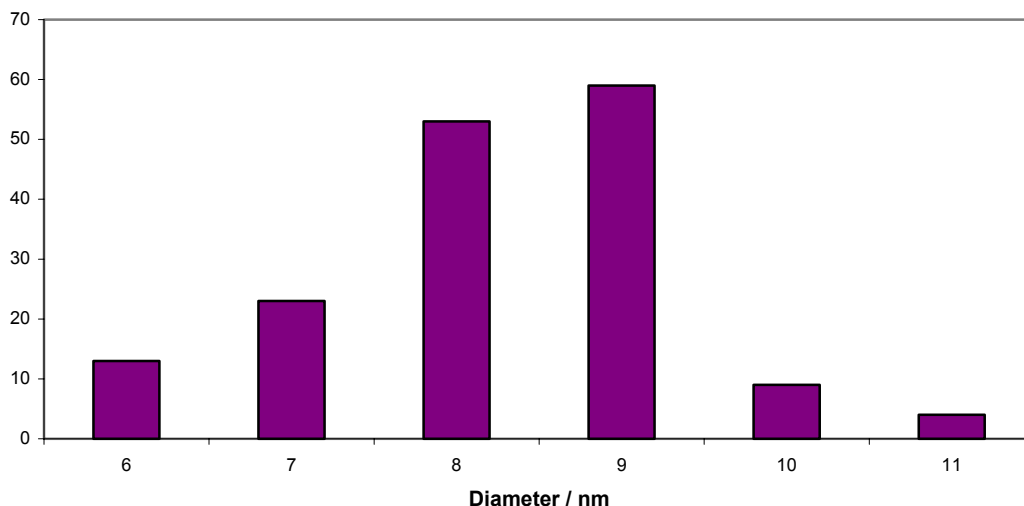
i. Synthèse de 3NP par échange de ligands



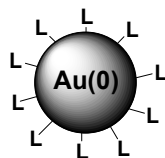
A une solution de 20 mg de **2NP** (62.5  $\mu\text{mol}$  d'or) dissout dans 4mL de THF est ajouté du dodécaneethiol (**IV-3**) (15  $\mu\text{L}$ , 62.5  $\mu\text{mol}$ ). La solution est laissée à agiter une heure avant de procéder au lavage au pentane (2x4 mL) et à l'eau (2x4 mL). La poudre marron obtenue est séchée sous vide et redispersée dans le THF.

Caractérisation du matériau :

- Microscopie électronique à transmission (TEM) : Histogramme de répartition en taille



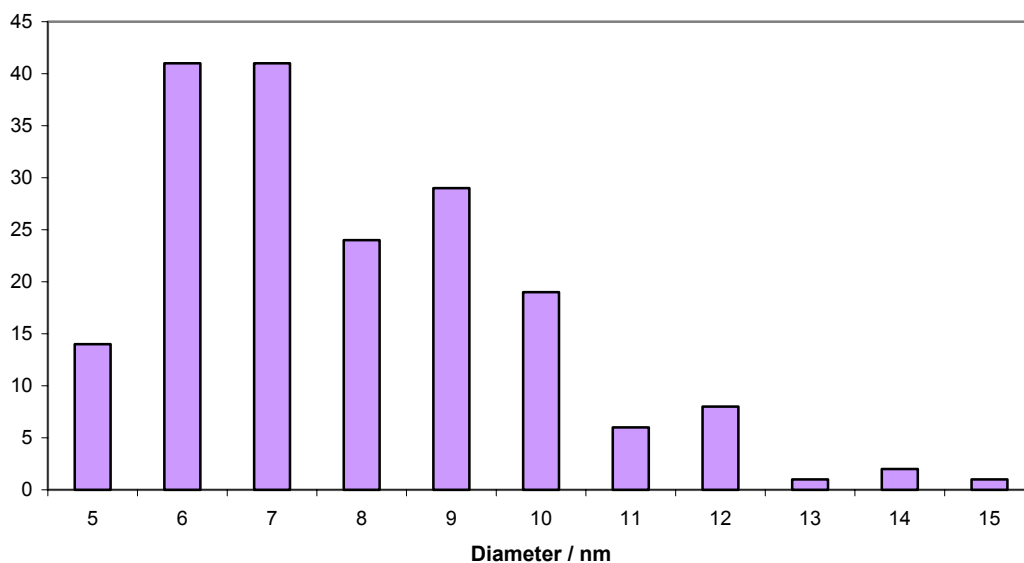
ii. Synthèse de 4NP par échange de ligands



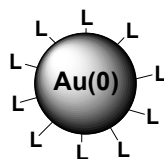
A une solution de 20 mg de **2NP** (62.5  $\mu\text{mol}$  d'or) dissout dans 4mL de THF est ajouté du  $\text{PMe}_3$  (**IV-4**, 125  $\mu\text{L}$ , 125  $\mu\text{mol}$ , 1 M dans le THF). La solution est laissée à agiter une heure. Le déplacement partiel de la phosphinine **2** est vérifié par RMN  $^{31}\text{P}$  et 125  $\mu\text{L}$  de plus de solution de  $\text{PMe}_3$ . Le solvant est tiré à sec avant de procéder au lavage au pentane (2x4 mL) et à l'eau (2x4 mL). La poudre marron obtenue est séchée sous vide et redispersée dans le THF.

Caractérisation du matériau :

- Microscopie électronique à transmission (TEM) : Histogramme de répartition en taille



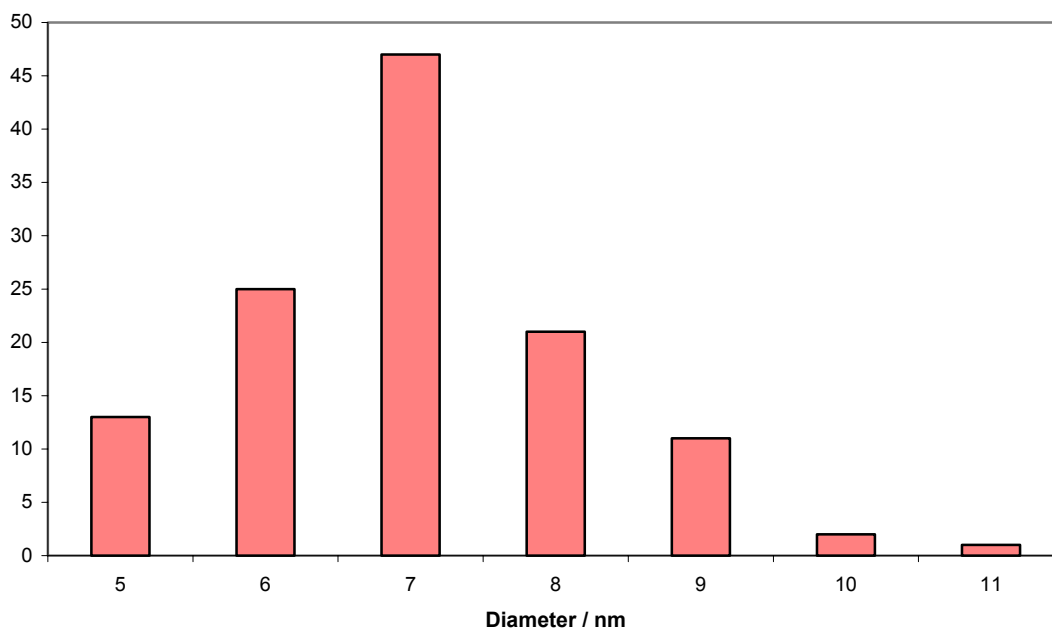
### iii. Synthèse de **5NP** par échange de ligands



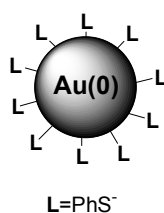
A une solution de 20 mg de **2NP** (62.5  $\mu\text{mol}$  d'or) dissous dans 4mL de THF est ajouté du  $PPh_3$  (**IV-5**, 33 mg, 125  $\mu\text{mol}$ ). La solution est laissée à agiter une heure. Le déplacement partiel de la phosphinine **2** est vérifié par RMN  $^{31}\text{P}$  et 33 mg de plus de  $PPh_3$ . Le solvant est tiré à sec avant de procéder au lavage au pentane (2x4 mL) et à l'eau (2x4 mL). La poudre marron obtenue est séchée sous vide et redispersée dans le THF.

Caractérisation du matériau :

- Microscopie électronique à transmission (TEM) : Histogramme de répartition en taille



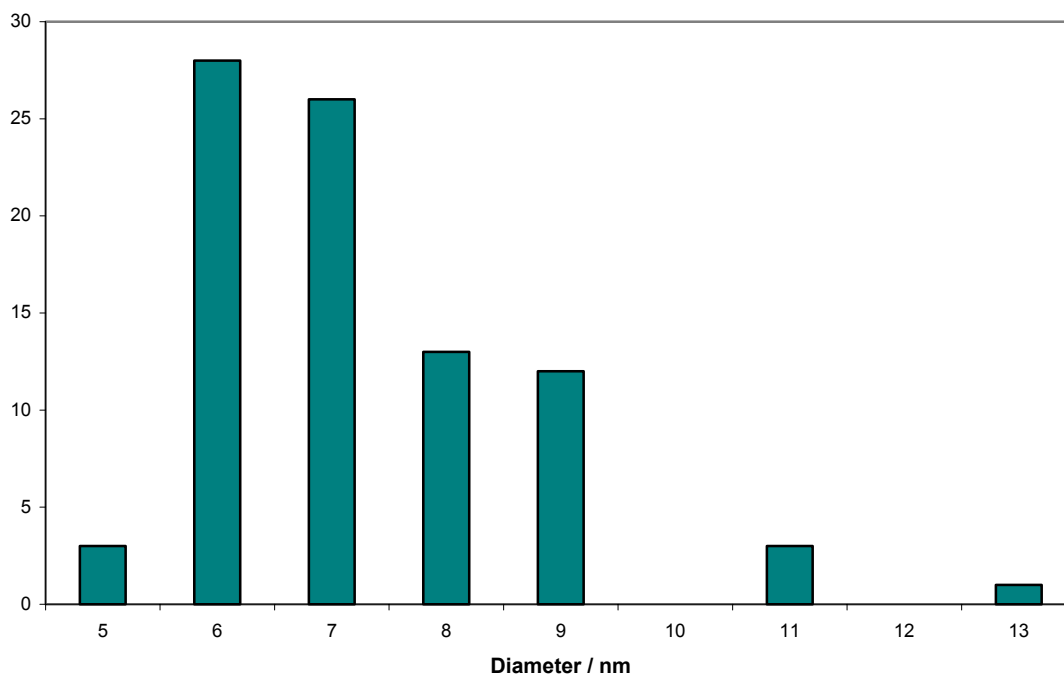
iv. Synthèse de **6NP** par échange de ligands



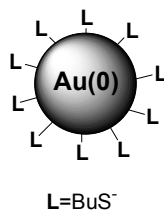
A une solution de 20 mg de **2NP** (62.5  $\mu\text{mol}$  d'or) dissous dans 4mL de THF est ajouté du Ph-S-S-Ph (**IV-6**, 6 mg, 31.3  $\mu\text{mol}$ ). La solution est laissée à agiter une heure. Le solvant est tiré à sec avant de procéder au lavage au pentane (2x4 mL) et à l'eau (2x4 mL). La poudre marron obtenue est séchée sous vide et redispersée dans le THF.

Caractérisation du matériau :

- Microscopie électronique à transmission (TEM) : Histogramme de répartition en taille



v. Synthèse de **7NP** par échange de ligands



A une solution de 20 mg de **2NP** (62.5  $\mu\text{mol}$  d'or) dissous dans 4mL de THF est ajouté du Bu-S-S-Bu (**IV-7**, 196  $\mu\text{L}$ , 31.3  $\mu\text{mol}$ , 0.16 M dans le THF). La solution est laissée à agiter une heure. Le solvant est tiré à sec avant de procéder au lavage au pentane (2x4 mL) et à l'eau (2x4 mL). La poudre marron obtenue est séchée sous vide et redispersée dans le THF.

vi. Film de silice de référence **ref@SiO<sub>2</sub>**

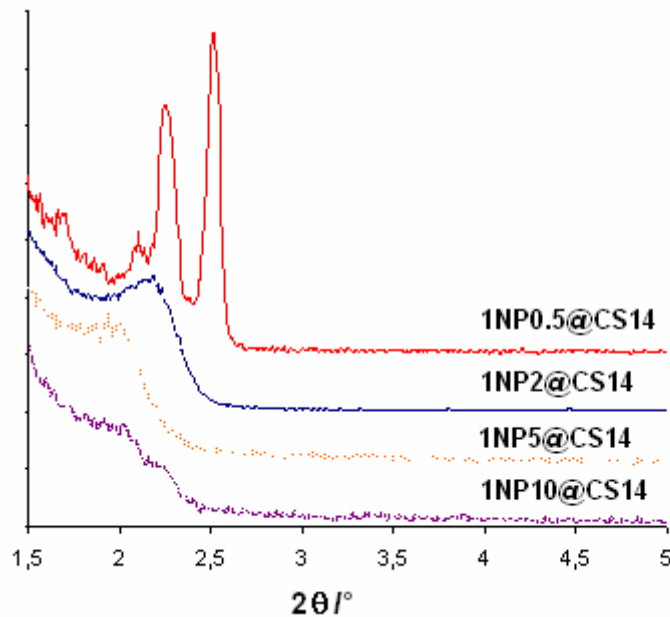
Le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB, 0.20 g) est dissout dans l'éthanol (3.16 g) à température ambiante sous agitation vive. 1.41g de la solution dite "préhydrolysée" <sup>[18]</sup> (1 Tétrahéoxysilane, 3 EtOH,  $5.10^{-5}$  HCl, 1 H<sub>2</sub>O rapport molaire) est ajoutée sous agitation. Le sol résultant est chauffé à 70°C pendant 20 min. pour compléter l'hydrolyse. Les couches minces sont préparées par *dip coating* du substrat de verre dans ce sol. L'humidité est maintenue à 40% pendant 30 sec., puis elle est montée à 70% pendant les 5 min suivantes. La consolidation des couches minces est réalisée sous Argon à 110°C pendant 12h. Le surfactant est ensuite extrait par lavage pendant une heure dans l'éthanol.

vii. Film de silice **2NPx@SiO<sub>2</sub>**

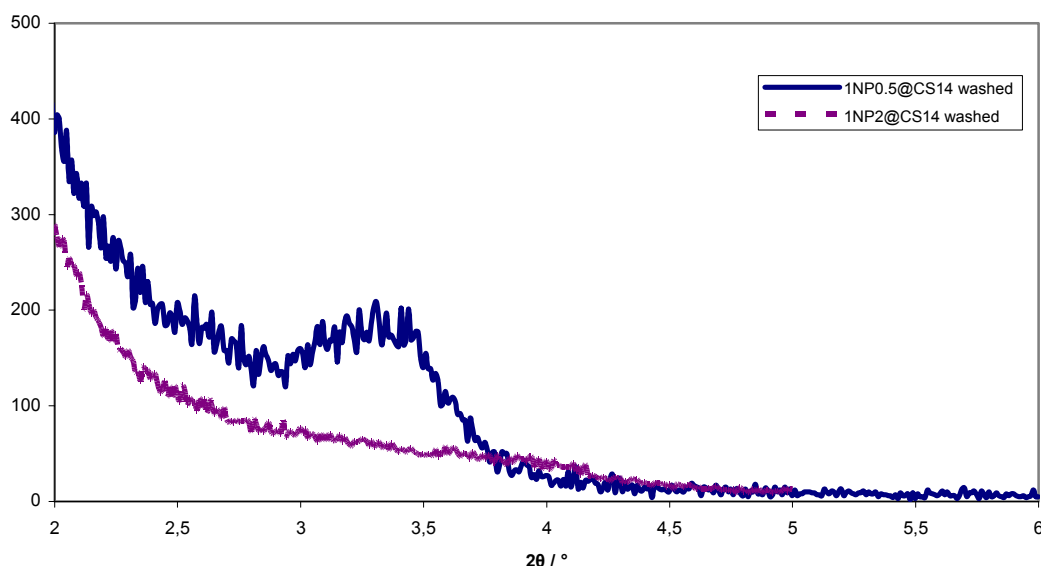
Le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB, 0.20 g) est dissout dans l'éthanol (3.16 g) à température ambiante sous agitation vive. 1.41g de la solution dite "préhydrolysée" <sup>[18]</sup> (1 Tétraéthoxysilane, 3 EtOH,  $5 \cdot 10^{-5}$  HCl, 1 H<sub>2</sub>O rapport molaire) est ajoutée sous agitation. Le sol résultant est chauffé à 70°C pendant 20 min. pour compléter l'hydrolyse. Après retour à température ambiante, la masse requise de nanoparticules est ajoutée et le sol est soniqué pendant 5 min.. Les couches minces sont préparées par *dip coating* du substrat de verre dans ce sol. L'humidité est maintenue à 40% pendant 30 sec., puis elle est montée à 70% pendant les 5 min suivantes. La consolidation des couches minces est réalisée sous Argon à 110°C pendant 12h. Le surfactant est ensuite extrait par lavage pendant une heure dans l'éthanol.

Caractérisation du matériau :

- Spectre XRD des films après synthèse



- Spectre XRD des films après consolidation et lavage



viii. Détection de thiol et de phosphine par les films de silice  $2NP_{0.5}@SiO_2$

Des solutions de 25 ppm (ou 5 ppm dans le cas du dodecanethiol **3**) du ligand à détecter **IV-3**, **IV-4**, **IV-5** et **IV-6** ont été préparées. Le film après traitement est trempé dans la solution pendant 1 heure. La détection est ensuite mise en évidence par spectroscopie UV-visible. Pour un effet plus visible, deux films sont superposés pour l'expérience. En guise de référence, on a utilisé les films notés **ref@SiO<sub>2</sub>**.

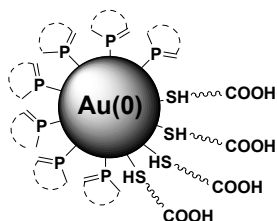
ix. Expérience de recyclage des films après détection sur  $2NP_{0.5}@SiO_2$

Après détection de  $PMe_3$ , le plasmon initial est restauré par trempage pendant 12 heures des films dans une solution de phosphinine **IV-2** dans le THF ( $1\text{ mmol.L}^{-1}$ ). Pour les thiols, le recyclage est plus complexe du fait de la réduction du thiol sur la nanoparticule. L'échantillon est donc placé 12 heures dans une solution de THF de phosphinine **IV-2** ( $1\text{ mmol.L}^{-1}$ ) sous une pression d' $H_2$  (3 bar). Un autre échantillon est placé dans une solution de phosphinine **IV-2** et de citrate dans le THF (1 et  $2\text{ mmol.L}^{-1}$  resp.). Les deux méthodes conduisent à la restauration d'un pic plasmon original, la première méthode conduisant à un pic plus intense. Ces films ont permis une seconde détection de thiol de façon satisfaisante, même si celle-ci est plus lente (24 heures) et moins sensible. Un possible vieillissement des films dû aux traitements imposés peut être invoqué ici.

- 3) Etude des réactions de substitution partielle de ligands à la surface des nanoparticules. Synthèse de nanoparticules de type-Janus. Etude des phénomènes de ségrégation de phase à la surface des nanoparticules.



i. Synthèse de **(2|8)NP<sub>n</sub>** par échange partiel de ligands

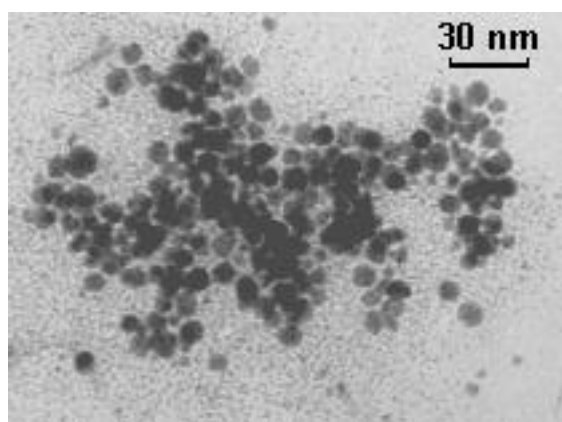


Une solution d'acide mercapto-undécanoïque **IV-8** dans le THF est préparée (50 mg de **IV-8**, 10 mL de THF,  $2.3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ). A une solution de 20 mg de **2NP** ( $62.5 \text{ } \mu\text{mol}$  d'or) dissous dans 4 mL est ajoutée la solution de **IV-8** ( $V=136 \text{ } \mu\text{L}$  pour  $n=0.1$ ,  $V=340 \text{ } \mu\text{L}$  pour  $n=0.25$ ,  $V=680 \text{ } \mu\text{L}$  pour  $n=0.5$ ,  $V=1.02 \text{ mL}$  pour  $n=0.75$ ,  $V=1.36 \text{ mL}$  pour  $n=1$ ,  $V=2.04 \text{ mL}$  pour  $n=1.5$ ,  $V=2.72 \text{ mL}$  pour  $n=2$ ). Le solvant est tiré à sec et le solide résultant est lavé au pentane ( $2 \times 4 \text{ mL}$ ). Les nanoparticules ainsi obtenues sont redispersées dans le THF.

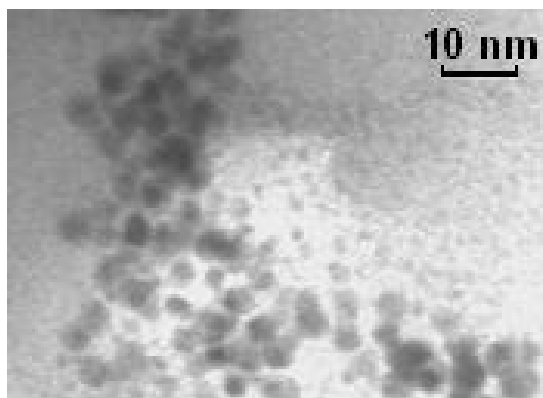
- Images TEM d'échantillons avec et sans eau.

Les images des échantillons **2NP**, **(2|8)NP<sub>1</sub>**, **8NP** avec et sans eau sont rassemblés ici. Les expériences avec eau sont réalisées par ajout d'eau à des solution de THF des nanoparticules.  $x$  est un pourcentage volumique d'eau

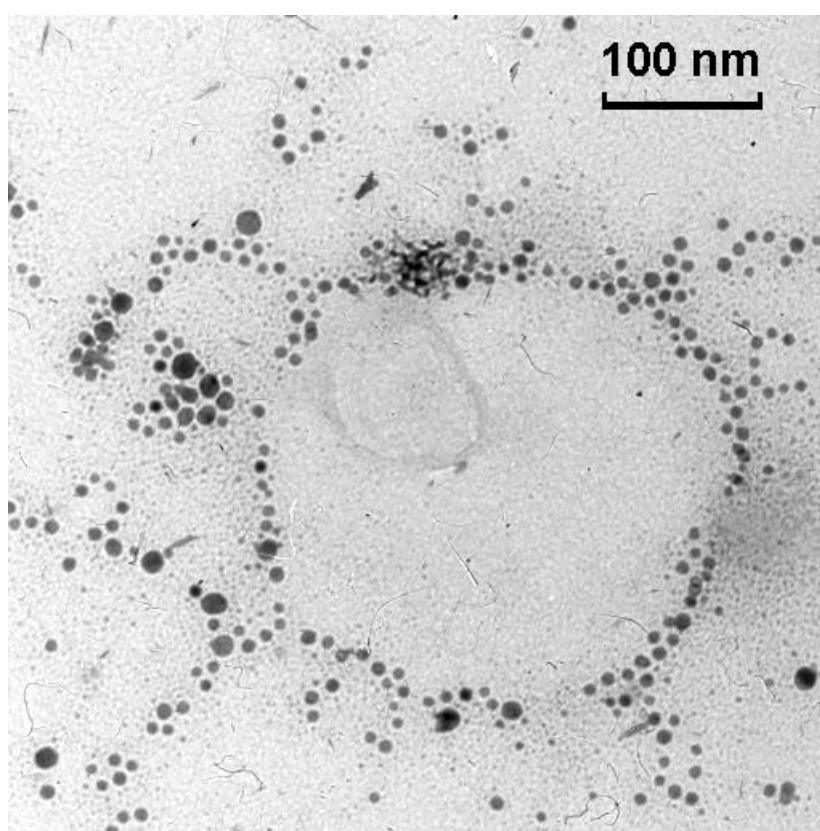
**2NP**



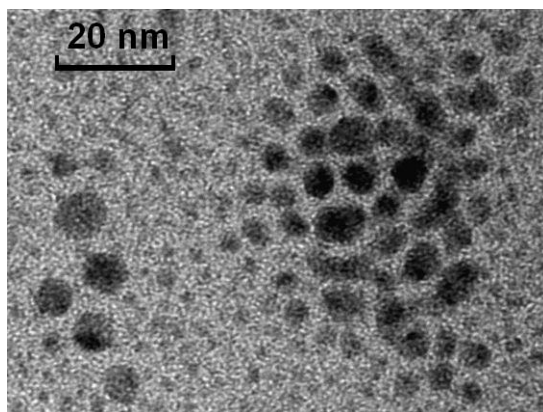
**2NP** + water ( $x=10 \text{ } \%$ )



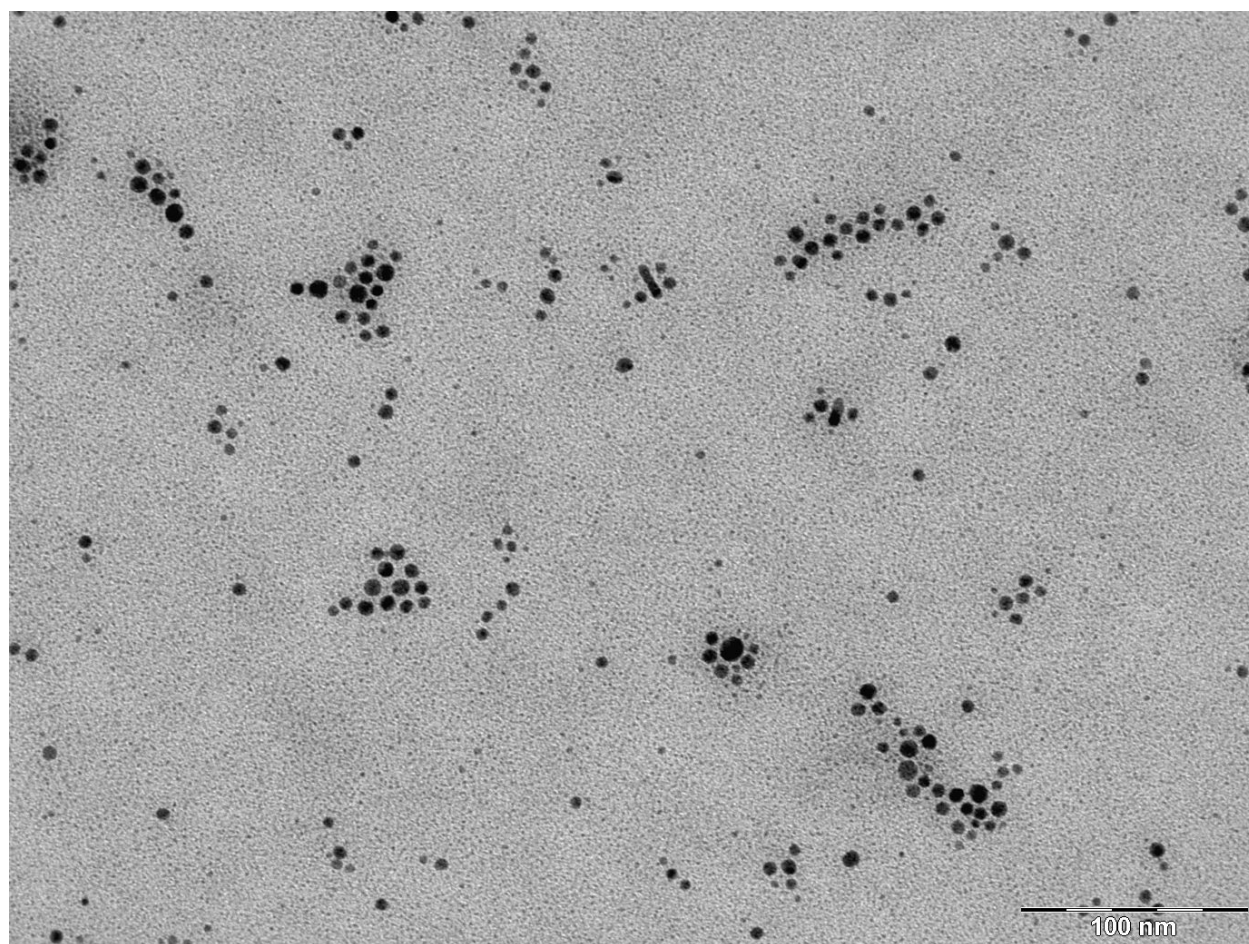
**(2|8)NP<sub>0.5</sub>** + water ( $x=50\%$ )



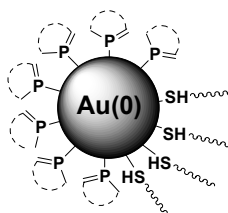
**(2|8)NP<sub>1</sub>**



(2|8)NP<sub>1</sub> + water (x=10 %)

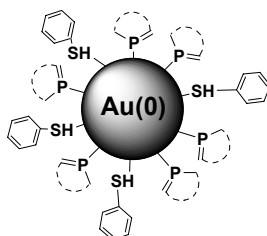


ii. Synthèse de **(2|3)NPn** par échange partiel de ligands



Une solution de dodécane-thiol **IV-3** dans le THF est préparée (1% vol: 30  $\mu\text{L}$  de **IV-9**, 3 mL de THF). A une solution de 20 mg de **2NP** (62.5  $\mu\text{mol}$  d'or) dissous dans 4 mL est ajoutée la solution de **IV-3** ( $V=75 \mu\text{L}$  pour  $n=0.1$ ,  $V=187 \mu\text{L}$  pour  $n=0.25$ ,  $V=376 \mu\text{L}$  pour  $n=0.5$ ,  $V=560 \mu\text{L}$  pour  $n=0.75$ ,  $V=750 \mu\text{L}$  pour  $n=1$ ,  $V=1.12 \text{ mL}$  pour  $n=1.5$ ,  $V=1.50 \text{ mL}$  pour  $n=2$ ). Le solvant est tiré à sec et le solide résultant est lavé au pentane ( $2 \times 4 \text{ mL}$ ). Les nanoparticules ainsi obtenues sont redispersées dans le THF.

iii. Synthèse de **(2|9)NPn** par échange partiel de ligands



Une solution de thiophénol **IV-9** est préparée (1% vol: 20  $\mu\text{L}$  de **IV-9**, 2 mL de THF). A une solution de 20 mg de **2NP** (62.5  $\mu\text{mol}$  d'or) dissous dans 4 mL est ajoutée

iv. Synthèse des films de zircone notés **ZrO<sub>2</sub>**

Les films sont fabriqués par *dip-coating* dans une solution aux rapports massiques Zr/PEO/H<sub>2</sub>O/EtOH de 1/0,05/10/120. De l'oxyde de polyéthylène (4 mg, .. mol) est dissout dans l'éthanol (10 g, 0,217 mol). On ajoute ensuite lentement ZrCl<sub>4</sub> (0,213 g, 9,16.10<sup>-4</sup> mol) et l'eau ( 0,83 g, 4,6.10<sup>-2</sup> mol). Le sol ainsi préparé peut être conservé quelques jours. Il est utilisé pour tirer les films à la vitesse de 1 mm.s<sup>-1</sup>

v. Fonctionnalisation des films de zircone par les nanoparticules : **(2|8)NP↑@ZrO<sub>2</sub>**

Les films de zircone sont trempés deux heures dans une solution de nanoparticules Janus **(2|8)NP<sub>0,5</sub>** dans l'éthanol (5mg dans 5 mL). Les films sont ensuite rincés à l'éthanol.

## E. Références bibliographiques

- [1] J. E. Barclay, G. J. Leigh, A. Houlton, J. Silver, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1988**, 2865-2870.
- [2] P. Powell, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 65, 89-92.
- [3] R. Uson, A. Laguna, *Organometallic Syntheses*, Elsevier Science, ed. R. B. King and J. Eisch, Amsterdam, **1986**, 324

- [4] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. Casciarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna.
- [5] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Universität Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**,
- [6] N. Avarvari, P. LeFloch, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **1997**, *16*, 4089-4098.
- [7] N. Mézailles, N. Maigrot, S. Hamon, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1054-1056.
- [8] H. Plenio, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *435*, 21-28.
- [9] S. S. H. Mao, F. Q. Liu, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1193-1206.
- [10] R. Z. Zhang, A. R. Pinhas, J. E. Mark, *Macromolecules* **1997**, *30*, 2513-2515.
- [11] N. Avarvari, P. Le Floch, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11978-11979.
- [12] N. Avarvari, P. Le Floch, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **1997**, *16*, 4089-4098.
- [13] C. Charrier, H. Bonnard, F. Mathey, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2376-2379.
- [14] M. Doux, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, N. Mezailles, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 687-698.
- [15] L. Cataldo, S. Choua, T. Berclaz, M. Geoffroy, N. Mézailles, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6654-6661.
- [16] N. Avarvari, P. LeFloch, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11978-11979.
- [17] Swanson, Tatge, *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ.* **1953**, *539*, I 33.
- [18] F. Cagnol, D. Grosso, G. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, F. Babonneau, H. Amenitsch, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 61-66.

Annexes

Annexes .....	237
A. Structures cristallographiques du chapitre 2.....	238
1) Bisphosphinine <b>II-3</b> .....	238
2) Dianion de bisphosphinine <b>II-3<sup>2-</sup></b> .....	243
3) Macrocyclic Calix 3 <b>II-6</b> .....	249
4) Macrocyclic bromure de pyridinium pyridinium <b>II-19</b> .....	257
5) Meta cyclophane <b>II-12</b> .....	259
6) Para cyclophane <b>II-13</b> .....	261
7) Cage <b>II-14</b> .....	264
8) Macrocyclic monoréduit <b>II-12<sup>1</sup></b> .....	267
9) Complexe dianionique de Fe non-crypté <b>II-34</b> .....	271
10) Complexe dianionique de Fe crypté par du [2.2.2] <b>II-34</b> .....	276
11) Complexe de Ru <b>II-35</b> .....	287
B. Structures cristallographiques du chapitre 3.....	294
1) Phosphinine <b>III-1</b> .....	294
2) Anion de phosphinine <b>[III-3][Li(EO<sub>2</sub>)]</b> .....	297
3) Anion de phosphinine <b>[III-4][Li(THF)<sub>2</sub>]</b> .....	303
4) Anion de phosphinine <b>[III-3][Li(THF)<sub>4</sub>]</b> .....	306
5) Anion de phosphinine <b>[III-4][Li[2.2.2]]</b> .....	311
6) Anion de phosphinine <b>[III-5][Li[EO<sub>2</sub>]]</b> .....	316
7) Anion de phosphinine <b>[III-5][Li[2.2.2]]</b> .....	323
8) Complexe $\eta^5$ d'anions de phosphinine <b>III-8</b> .....	329
9) Complexe $\eta^5$ d'anions de phosphinine <b>III-9</b> .....	332
10) Complexe $\eta^2$ d'anions de phosphinine <b>III-10</b> .....	337
11) Complexe $\eta^2$ d'anions de phosphinine <b>III-12</b> .....	341
12) Tétrachlorogallure de phosphinium <b>III-18</b> .....	345
13) Sulfure de phosphinine <b>III-22</b> .....	348
14) Sulfure de phosphinine <b>III-23</b> .....	350

A. Structures cristallographiques du chapitre 2

1) Bisphosphinine **II-3**

Table 1. Crystal data for **II-3**

Molecular formula	C <sub>30</sub> H <sub>38</sub> P <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>
Molecular weight	544.81
Crystal habit/colorless plate	
Crystal dimensions (mm)	0.30x0.30x0.20
Crystal system	'Monoclinic'
Space group	'P2 <sub>1</sub> /c
a (Å)	17.334 (5)
b (Å)	20.775 (5)
c (Å)	17.415 (5)
a (°)	90.000 (5)
b (°)	100.400 (5)
g (°)	90.000 (5)
V (Å <sup>3</sup> )	6168 (3)
Z	8
d (g-cm <sup>-3</sup> )	1.173
F(00)	2320
m (cm <sup>-1</sup> )	0.275
Absorption corrections	? ; 0.9221 min, 0.9471 max
Diffractometer/KappaCCD	
X-ray source MoK $\alpha$	
$\lambda$ (Å)	0.71069
Monochromator/graphite	
T (K)	150.0 (10)
Scan mode	'phi
Maximum $\theta$	30.02
HKL ranges	-24 24 ; -29 24 ; -24 24
Reflections measured	29546
Independent reflections	17988
Rint	0.0256
Reflections used	12563
Criterion	>2 $\sigma$ (I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	647
Reflections / parameter	19
WR2	0.1282
R1	0.0438
Flack's parameter	not applicable
Weights a, b1	0.0667 ; 0.0000
GoF	1.062
difference peak / hole (e Å <sup>-3</sup> )	.466(.060) / -.410(.060)

TABLE 2. Atomic Coordinates (A x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for **II-3**

atom	x	y	z	U(eq)
P (1)	10448 (1)	-470 (1)	2707 (1)	27 (1)
P (2)	7594 (1)	813 (1)	1105 (1)	28 (1)
Si (1)	11988 (1)	-1277 (1)	2947 (1)	32 (1)
Si (2)	9044 (1)	432 (1)	2264 (1)	24 (1)
Si (3)	6232 (1)	1081 (1)	-249 (1)	32 (1)
C (1)	11351 (1)	-612 (1)	2451 (1)	28 (1)
C (2)	11606 (1)	-253 (1)	1869 (1)	38 (1)
C (3)	11181 (1)	234 (1)	1444 (1)	39 (1)
C (4)	10431 (1)	424 (1)	1531 (1)	27 (1)
C (5)	10033 (1)	144 (1)	2085 (1)	24 (1)
C (6)	8220 (1)	180 (1)	1450 (1)	23 (1)
C (7)	8134 (1)	-435 (1)	1109 (1)	25 (1)
C (8)	7574 (1)	-568 (1)	443 (1)	36 (1)
C (9)	7042 (1)	-126 (1)	55 (1)	40 (1)

C (10)	6971 (1)	507 (1)	300 (1)	29 (1)
C (11)	11561 (1)	-1627 (1)	3756 (1)	52 (1)
C (12)	12048 (1)	-1912 (1)	2206 (1)	56 (1)
C (13)	12980 (1)	-938 (1)	3315 (1)	41 (1)
C (14)	10065 (1)	960 (1)	1014 (1)	30 (1)
C (15)	10357 (1)	1586 (1)	1139 (1)	38 (1)
C (16)	9991 (1)	2090 (1)	696 (1)	45 (1)
C (17)	9346 (1)	1981 (1)	124 (1)	46 (1)
C (18)	9074 (1)	1362 (1)	-28 (1)	44 (1)
C (19)	9438 (1)	849 (1)	421 (1)	35 (1)
C (20)	9047 (1)	1329 (1)	2359 (1)	34 (1)
C (21)	8861 (1)	123 (1)	3217 (1)	34 (1)
C (22)	8622 (1)	-991 (1)	1464 (1)	25 (1)
C (23)	9164 (1)	-1292 (1)	1088 (1)	32 (1)
C (24)	9590 (1)	-1819 (1)	1436 (1)	38 (1)
C (25)	9470 (1)	-2052 (1)	2147 (1)	35 (1)
C (26)	8920 (1)	-1763 (1)	2515 (1)	34 (1)
C (27)	8502 (1)	-1237 (1)	2174 (1)	30 (1)
C (28)	6051 (1)	866 (1)	-1301 (1)	51 (1)
C (29)	6645 (1)	1910 (1)	-120 (1)	53 (1)
C (30)	5307 (1)	1054 (1)	144 (1)	59 (1)
P (3)	7399 (1)	-1326 (1)	3792 (1)	23 (1)
P (4)	4889 (1)	-2730 (1)	1716 (1)	25 (1)
Si (4)	8640 (1)	-1016 (1)	5280 (1)	31 (1)
Si (5)	6281 (1)	-1866 (1)	2370 (1)	23 (1)
Si (6)	3457 (1)	-3667 (1)	1365 (1)	27 (1)
C (31)	8038 (1)	-1604 (1)	4603 (1)	25 (1)
C (32)	8137 (1)	-2260 (1)	4750 (1)	38 (1)
C (33)	7744 (1)	-2739 (1)	4284 (1)	37 (1)
C (34)	7195 (1)	-2637 (1)	3608 (1)	26 (1)
C (35)	6997 (1)	-2017 (1)	3310 (1)	22 (1)
C (36)	5297 (1)	-2216 (1)	2473 (1)	22 (1)
C (37)	4952 (1)	-2126 (1)	3139 (1)	22 (1)
C (38)	4296 (1)	-2477 (1)	3263 (1)	27 (1)
C (39)	3995 (1)	-2919 (1)	2740 (1)	28 (1)
C (40)	4071 (1)	-3059 (1)	2010 (1)	25 (1)
C (41)	8658 (1)	-1291 (1)	6298 (1)	51 (1)
C (42)	9648 (1)	-1010 (1)	5050 (1)	53 (1)
C (43)	8198 (1)	-197 (1)	5156 (1)	44 (1)
C (44)	6825 (1)	-3233 (1)	3209 (1)	28 (1)
C (45)	7178 (1)	-3554 (1)	2672 (1)	43 (1)
C (46)	6838 (1)	-4106 (1)	2305 (1)	50 (1)
C (47)	6156 (1)	-4346 (1)	2486 (1)	44 (1)
C (48)	5811 (1)	-4043 (1)	3039 (1)	41 (1)
C (49)	6148 (1)	-3486 (1)	3404 (1)	35 (1)
C (50)	6220 (1)	-988 (1)	2133 (1)	30 (1)
C (51)	6634 (1)	-2245 (1)	1523 (1)	33 (1)
C (52)	5266 (1)	-1647 (1)	3756 (1)	23 (1)
C (53)	5820 (1)	-1832 (1)	4504 (1)	30 (1)
C (54)	5894 (1)	-1379 (1)	5069 (1)	35 (1)
C (55)	5803 (1)	-728 (1)	4900 (1)	34 (1)
C (56)	5435 (1)	-538 (1)	4171 (1)	33 (1)
C (57)	5173 (1)	-989 (1)	3600 (1)	28 (1)
C (58)	3853 (1)	-3804 (1)	461 (1)	37 (1)
C (59)	3484 (1)	-4422 (1)	1944 (1)	37 (1)
C (60)	2426 (1)	-3383 (1)	1096 (1)	38 (1)
-----				
U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.				

TABLE 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for **II-3**

P (1)-C (1)	1.730 (2)	P (1)-C (5)	1.743 (2)
P (2)-C (10)	1.728 (2)	P (2)-C (6)	1.742 (2)
Si (1)-C (11)	1.854 (2)	Si (1)-C (13)	1.854 (2)
Si (1)-C (12)	1.863 (2)	Si (1)-C (1)	1.878 (2)
Si (2)-C (21)	1.859 (2)	Si (2)-C (20)	1.871 (2)
Si (2)-C (5)	1.893 (2)	Si (2)-C (6)	1.896 (2)

Si (3)-C (30)	1.855 (2)	Si (3)-C (28)	1.857 (2)
Si (3)-C (29)	1.861 (2)	Si (3)-C (10)	1.881 (2)
C (1)-C (2)	1.393 (2)	C (2)-C (3)	1.384 (2)
C (3)-C (4)	1.393 (2)	C (4)-C (5)	1.409 (2)
C (4)-C (14)	1.500 (2)	C (6)-C (7)	1.404 (2)
C (7)-C (8)	1.400 (2)	C (7)-C (22)	1.499 (2)
C (8)-C (9)	1.387 (2)	C (9)-C (10)	1.395 (2)
C (14)-C (19)	1.377 (2)	C (14)-C (15)	1.398 (2)
C (15)-C (16)	1.385 (2)	C (16)-C (17)	1.376 (3)
C (17)-C (18)	1.378 (3)	C (18)-C (19)	1.402 (2)
C (22)-C (23)	1.386 (2)	C (22)-C (27)	1.388 (2)
C (23)-C (24)	1.396 (2)	C (24)-C (25)	1.381 (3)
C (25)-C (26)	1.380 (2)	C (26)-C (27)	1.384 (2)
P (3)-C (31)	1.730 (2)	P (3)-C (35)	1.745 (1)
P (4)-C (40)	1.734 (2)	P (4)-C (36)	1.744 (2)
Si (4)-C (41)	1.858 (2)	Si (4)-C (42)	1.862 (2)
Si (4)-C (43)	1.862 (2)	Si (4)-C (31)	1.878 (2)
Si (5)-C (50)	1.867 (2)	Si (5)-C (51)	1.869 (2)
Si (5)-C (36)	1.892 (2)	Si (5)-C (35)	1.893 (2)
Si (6)-C (58)	1.850 (2)	Si (6)-C (60)	1.859 (2)
Si (6)-C (59)	1.862 (2)	Si (6)-C (40)	1.885 (2)
C (31)-C (32)	1.392 (2)	C (32)-C (33)	1.383 (2)
C (33)-C (34)	1.391 (2)	C (34)-C (35)	1.407 (2)
C (34)-C (44)	1.506 (2)	C (36)-C (37)	1.411 (2)
C (37)-C (38)	1.399 (2)	C (37)-C (52)	1.494 (2)
C (38)-C (39)	1.389 (2)	C (39)-C (40)	1.391 (2)
C (44)-C (45)	1.378 (2)	C (44)-C (49)	1.383 (2)
C (45)-C (46)	1.391 (2)	C (46)-C (47)	1.371 (3)
C (47)-C (48)	1.373 (3)	C (48)-C (49)	1.396 (2)
C (52)-C (53)	1.390 (2)	C (52)-C (57)	1.396 (2)
C (53)-C (54)	1.383 (2)	C (54)-C (55)	1.386 (2)
C (55)-C (56)	1.373 (2)	C (56)-C (57)	1.382 (2)

C (1)-P (1)-C (5)	104.84 (8)	C (10)-P (2)-C (6)	105.10 (7)
C (11)-Si (1)-C (13)	110.9 (1)	C (11)-Si (1)-C (12)	109.2 (1)
C (13)-Si (1)-C (12)	110.0 (1)	C (11)-Si (1)-C (1)	110.87 (8)
C (13)-Si (1)-C (1)	108.05 (8)	C (12)-Si (1)-C (1)	107.7 (1)
C (21)-Si (2)-C (20)	105.29 (8)	C (21)-Si (2)-C (5)	110.08 (7)
C (20)-Si (2)-C (5)	109.89 (7)	C (21)-Si (2)-C (6)	110.24 (7)
C (20)-Si (2)-C (28)	109.27 (7)	C (5)-Si (2)-C (6)	111.85 (7)
C (30)-Si (3)-C (28)	110.7 (1)	C (30)-Si (3)-C (29)	108.8 (1)
C (28)-Si (3)-C (29)	109.6 (1)	C (30)-Si (3)-C (10)	110.3 (1)
C (28)-Si (3)-C (10)	109.09 (8)	C (29)-Si (3)-C (10)	108.29 (8)
C (2)-C (1)-P (1)	121.1 (1)	C (2)-C (1)-Si (1)	119.4 (1)
P (1)-C (1)-Si (1)	119.4 (1)	C (3)-C (2)-C (1)	124.9 (2)
C (2)-C (3)-C (4)	124.4 (2)	C (3)-C (4)-C (5)	122.7 (2)
C (3)-C (4)-C (14)	116.6 (2)	C (5)-C (4)-C (14)	120.7 (1)
C (4)-C (5)-P (1)	121.9 (1)	C (4)-C (5)-Si (2)	123.6 (1)
P (1)-C (5)-Si (2)	114.4 (1)	C (7)-C (6)-P (2)	121.9 (1)
C (7)-C (6)-Si (2)	125.1 (1)	P (2)-C (6)-Si (2)	112.85 (8)
C (8)-C (7)-C (6)	122.3 (1)	C (8)-C (7)-C (22)	116.4 (1)
C (6)-C (7)-C (22)	121.2 (1)	C (9)-C (8)-C (7)	125.0 (2)
C (8)-C (9)-C (10)	124.2 (2)	C (9)-C (10)-P (2)	121.2 (1)
C (9)-C (10)-Si (3)	122.2 (1)	P (2)-C (10)-Si (3)	116.5 (1)
C (19)-C (14)-C (15)	119.1 (2)	C (19)-C (14)-C (4)	121.2 (2)
C (15)-C (14)-C (4)	119.7 (2)	C (16)-C (15)-C (14)	120.0 (2)
C (17)-C (16)-C (15)	120.6 (2)	C (16)-C (17)-C (18)	119.9 (2)
C (17)-C (18)-C (19)	119.9 (2)	C (14)-C (19)-C (18)	120.4 (2)
C (23)-C (22)-C (27)	118.5 (1)	C (23)-C (22)-C (7)	122.3 (2)
C (27)-C (22)-C (7)	119.1 (1)	C (22)-C (23)-C (24)	120.0 (2)
C (25)-C (24)-C (23)	120.7 (2)	C (26)-C (25)-C (24)	119.5 (2)
C (25)-C (26)-C (27)	119.8 (2)	C (26)-C (27)-C (22)	121.5 (2)
C (31)-P (3)-C (35)	105.01 (7)	C (40)-P (4)-C (36)	105.10 (8)
C (41)-Si (4)-C (42)	110.6 (1)	C (41)-Si (4)-C (43)	109.1 (1)
C (42)-Si (4)-C (43)	110.6 (1)	C (41)-Si (4)-C (31)	108.07 (8)
C (42)-Si (4)-C (31)	107.81 (8)	C (43)-Si (4)-C (31)	110.60 (8)
C (50)-Si (5)-C (51)	104.52 (8)	C (50)-Si (5)-C (36)	112.33 (7)

C(51)-Si(5)-C(36)	109.98(7)	C(50)-Si(5)-C(35)	110.83(7)
C(51)-Si(5)-C(35)	110.78(8)	C(36)-Si(5)-C(35)	108.39(7)
C(58)-Si(6)-C(36)	108.8(1)	C(58)-Si(6)-C(59)	110.72(8)
C(60)-Si(6)-C(59)	109.47(8)	C(58)-Si(6)-C(40)	110.70(8)
C(60)-Si(6)-C(40)	110.55(7)	C(59)-Si(6)-C(40)	106.58(8)
C(32)-C(31)-P(3)	121.1(1)	C(32)-C(31)-Si(4)	119.1(1)
P(3)-C(31)-Si(4)	119.73(8)	C(33)-C(32)-C(31)	124.5(2)
C(32)-C(33)-C(34)	125.1(2)	C(33)-C(34)-C(35)	122.5(1)
C(33)-C(34)-C(44)	115.7(1)	C(35)-C(34)-C(44)	121.8(1)
C(34)-C(35)-P(3)	121.7(1)	C(34)-C(35)-Si(5)	123.3(1)
P(3)-C(35)-Si(5)	114.95(8)	C(37)-C(36)-P(4)	121.9(1)
C(37)-C(36)-Si(5)	122.4(1)	P(4)-C(36)-Si(5)	114.4(1)
C(38)-C(37)-C(36)	123.4(1)	C(38)-C(37)-C(52)	115.9(1)
C(36)-C(37)-C(52)	121.7(1)	C(39)-C(38)-C(37)	124.5(2)
C(38)-C(39)-C(40)	124.9(2)	C(39)-C(40)-P(4)	120.8(1)
C(39)-C(40)-Si(6)	119.5(1)	P(4)-C(40)-Si(6)	119.5(1)
C(45)-C(44)-C(49)	118.9(2)	C(45)-C(44)-C(34)	120.4(2)
C(49)-C(44)-C(34)	120.6(2)	C(44)-C(45)-C(46)	120.4(2)
C(47)-C(46)-C(45)	120.4(2)	C(46)-C(47)-C(48)	119.8(2)
C(47)-C(48)-C(49)	120.0(2)	C(44)-C(49)-C(48)	120.5(2)
C(53)-C(52)-C(37)	117.9(1)	C(53)-C(52)-C(37)	122.1(1)
C(57)-C(52)-C(37)	119.9(1)	C(54)-C(53)-C(52)	121.1(2)
C(53)-C(54)-C(55)	120.1(2)	C(56)-C(55)-C(54)	119.5(2)
C(55)-C(56)-C(57)	120.6(2)	C(56)-C(57)-C(52)	120.8(2)

TABLE 4 . Anisotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>-3</sup>) for **II-3**

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
P(1)	24(1)	27(1)	31(1)	4(1)	3(1)	1(1)
P(2)	27(1)	28(1)	27(1)	0(1)	0(1)	4(1)
Si(1)	30(1)	29(1)	37(1)	0(1)	0(1)	7(1)
Si(2)	22(1)	26(1)	23(1)	-2(1)	1(1)	1(1)
Si(3)	30(1)	38(1)	26(1)	1(1)	-1(1)	8(1)
C(1)	25(1)	27(1)	32(1)	-2(1)	3(1)	3(1)
C(2)	31(1)	42(1)	45(1)	6(1)	15(1)	11(1)
C(3)	37(1)	43(1)	40(1)	9(1)	17(1)	7(1)
C(4)	28(1)	29(1)	25(1)	-2(1)	3(1)	1(1)
C(5)	24(1)	24(1)	23(1)	-2(1)	1(1)	0(1)
C(6)	21(1)	27(1)	23(1)	2(1)	4(1)	0(1)
C(7)	24(1)	27(1)	24(1)	1(1)	6(1)	0(1)
C(8)	41(1)	30(1)	34(1)	-6(1)	-5(1)	5(1)
C(9)	40(1)	38(1)	33(1)	-8(1)	-12(1)	5(1)
C(10)	25(1)	33(1)	27(1)	2(1)	2(1)	2(1)
C(11)	51(1)	43(1)	62(2)	20(1)	9(1)	6(1)
C(12)	55(1)	43(1)	62(2)	-15(1)	-10(1)	19(1)
C(13)	36(1)	45(1)	40(1)	4(1)	-1(1)	6(1)
C(14)	29(1)	36(1)	27(1)	5(1)	9(1)	4(1)
C(15)	42(1)	36(1)	36(1)	4(1)	8(1)	3(1)
C(16)	58(1)	36(1)	45(1)	10(1)	19(1)	6(1)
C(17)	49(1)	49(1)	44(1)	22(1)	16(1)	17(1)
C(18)	35(1)	62(1)	34(1)	15(1)	5(1)	6(1)
C(19)	33(1)	43(1)	30(1)	7(1)	7(1)	1(1)
C(20)	31(1)	31(1)	38(1)	-10(1)	5(1)	1(1)
C(21)	29(1)	47(1)	26(1)	0(1)	3(1)	0(1)
C(22)	22(1)	25(1)	27(1)	-1(1)	2(1)	-2(1)
C(23)	34(1)	34(1)	27(1)	-1(1)	7(1)	4(1)
C(24)	40(1)	35(1)	41(1)	-6(1)	10(1)	11(1)
C(25)	36(1)	26(1)	41(1)	2(1)	2(1)	6(1)
C(26)	34(1)	31(1)	36(1)	9(1)	5(1)	0(1)
C(27)	26(1)	32(1)	33(1)	4(1)	8(1)	2(1)
C(28)	57(1)	60(1)	31(1)	-3(1)	-7(1)	26(1)
C(29)	61(1)	39(1)	53(1)	8(1)	-11(1)	8(1)
C(30)	39(1)	79(2)	59(2)	1(1)	10(1)	13(1)
P(3)	25(1)	23(1)	21(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)
F(4)	26(1)	26(1)	23(1)	-3(1)	3(1)	-5(1)

Si(4)	35(1)	31(1)	23(1)	-3(1)	-3(1)
Si(5)	22(1)	24(1)	21(1)	-2(1)	2(1)
Si(6)	27(1)	23(1)	29(1)	-3(1)	5(1)
C(31)	26(1)	28(1)	21(1)	-2(1)	3(1)
C(32)	41(1)	33(1)	32(1)	3(1)	-11(1)
C(33)	47(1)	23(1)	37(1)	4(1)	2(1)
C(34)	26(1)	24(1)	28(1)	-1(1)	5(1)
C(35)	20(1)	23(1)	23(1)	-3(1)	-2(1)
C(36)	22(1)	21(1)	23(1)	2(1)	0(1)
C(37)	23(1)	21(1)	22(1)	1(1)	4(1)
C(38)	29(1)	29(1)	26(1)	0(1)	1(1)
C(39)	25(1)	26(1)	34(1)	0(1)	8(1)
C(40)	25(1)	22(1)	30(1)	0(1)	3(1)
C(41)	75(2)	46(1)	28(1)	1(1)	-2(1)
C(42)	35(1)	63(1)	58(2)	-9(1)	-2(1)
C(43)	61(1)	34(1)	35(1)	-5(1)	3(1)
C(44)	31(1)	20(1)	29(1)	1(1)	-1(1)
C(45)	47(1)	38(1)	47(1)	-11(1)	14(1)
C(46)	67(1)	35(1)	51(1)	-18(1)	18(1)
C(47)	54(1)	25(1)	48(1)	-5(1)	-6(1)
C(48)	35(1)	28(1)	58(1)	1(1)	2(1)
C(49)	33(1)	25(1)	46(1)	-3(1)	4(1)
C(50)	28(1)	30(1)	30(1)	4(1)	1(1)
C(51)	29(1)	43(1)	28(1)	-9(1)	8(1)
C(52)	21(1)	24(1)	24(1)	-3(1)	6(1)
C(53)	36(1)	28(1)	27(1)	0(1)	3(1)
C(54)	40(1)	44(1)	21(1)	-2(1)	5(1)
C(55)	36(1)	36(1)	31(1)	-12(1)	11(1)
C(56)	36(1)	26(1)	40(1)	-5(1)	12(1)
C(57)	28(1)	27(1)	28(1)	2(1)	5(1)
C(58)	43(1)	34(1)	37(1)	-6(1)	13(1)
C(59)	46(1)	24(1)	41(1)	-1(1)	9(1)
C(60)	31(1)	36(1)	45(1)	-5(1)	7(1)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form

$$2 \pi i^2 [h^2 a^{*2} U(11) + \dots + 2hka^*b^*U(12)]$$

TABLE 5 : Hydrogen Coordinates (Å x 10<sup>-4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>-3</sup>) for **II-3**

atom	x	y	z	U (eq)
H(2)	12108	-349.0000	1756	46
H(3)	11417	453	1067	46
H(8)	7558	-993	240	44
H(9)	6704	-264	-407	47
H(11A)	11052	-1823	3546	78
H(11B)	11489	-1287	4127	78
H(11C)	11916	-1956	4023	78
H(12A)	12373	-2269	2451	84
H(12B)	12284	-1732	1782	84
H(12C)	11519	-2071	1993	84
H(13A)	12945	-614	3717	62
H(13B)	13183	-737.0001	2883	62
H(13C)	13334	-1284	3540	62
H(15)	18066	1665	1527	46
H(16)	10188	2515	788	54
H(17)	9088	2331	-166	55
H(18)	8640	1284	-436	53
H(19)	9251	423	314	42
H(20A)	8587	1465	2570	50
H(20B)	9031	1524	1844	50
H(20C)	9525	1465	2711	50
H(21A)	8969	-340.0000	3252	51
H(21B)	8312	200	3258	51
H(21C)	9205	346	3643	51



H (23)	9245	-1140	595	38
H (24)	9967	-2019	1180	46
H (25)	9765	-2409	2382	42
H (26)	8827	-1923.9999	3001	41
H (27)	8124	-1040	2431	36
H (28A)	5776	452	-1375	77
H (28B)	6552	832	-1482	77
H (28C)	5728	1199	-1600	77
H (29A)	6248	2221	-359	80
H (29B)	7106	1941	-371.0000	80
H (29C)	6797	2004	438	80
H (30A)	4932	1362	-139	88
H (30B)	5414	1167	700	88
H (30C)	5085	620	80	88
H (32)	8498	-2388	5201	45
H (33)	7859	-3173	4438	45
H (38)	4112	-2407	3739	33
H (39)	3468	-3143	2893	34
H (41A)	8938	-1703.0001	6382	77
H (41B)	8120	-1347	6386	77
H (41C)	8927	-970	6663	77
H (42A)	9945	-650	5321	80
H (42B)	9617	-961.9999	4485	80
H (42C)	9912	-1416	5222	80
H (43A)	7659	-214.0000	5252	66
H (43B)	8197	-46	4623	66
H (43C)	8507	99	5529	66
H (45)	7657	-3398	2552	52
H (46)	7079	-4318	1927	60
H (47)	5922	-4720	2230	53
H (48)	5345	-4213	3174	50
H (49)	5910	-3279	3788	42
H (50A)	6717	-844	1999	45
H (50B)	6115	-747	2587	45
H (50C)	5794	-914	1889	45
H (51A)	6292	-2116	1037	50
H (51B)	6623	-2714	1575	50
H (51C)	7172	-2103	1515	50
H (53)	5674	-2277	4829	36
H (54)	6145	-1513	5574	42
H (55)	5995	-416	5287	40
H (56)	5359	-93	4057	40
H (57)	4926	-850	3095	33
H (58A)	4405	-3932	596	56
H (58B)	3811	-3406.0002	153	56
H (58C)	3553	-4146	154	56
H (59A)	3195	-4761	1620	56
H (59B)	3240	-4347	2402	56
H (59C)	4030	-4557	2114	56
H (60A)	2407	-3001.9998	761	56
H (60B)	2226	-3271	1571	56
H (60C)	2102	-3725	816	56

2) Dianion de bisphosphine II-3<sup>2-</sup>

Table I. Crystal data for II-13<sup>2-</sup>

Molecular formula	C38H57Na2O2P2Si3
Molecular weight	738.03
Crystal habit	deep red needle
Crystal dimensions (mm)	0.22x0.16x0.16
Crystal system	'Triclinic'
Space group	'P-1
a (Å)	12.974(5)
b (Å)	12.976(5)
c (Å)	14.390(5)
a (°)	112.060(5)
b (°)	103.570(5)
g (°)	93.600(5)

V(Å3)	2151.7(14)
Z	2
d(g-cm-3)	1.139
F000	790
m(cm-1)	0.234
Absorption corrections	? ; 0.9503 min, 0.9635 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	Moka
1(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(10)
Scan mode	'phi
Maximum q	27.48
HKL ranges	-16 16 ; -16 16 ; -18 17
Reflections measured	14353
Independant reflections	9822
Rint	0.0253
Reflections used	7606
Criterion	>2sigma(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	480
Reflections / parameter	15
WR2	0.1263
R1	0.0460
Flack's parameter	not applicable
Weights a, b1	0.0539 ; 0.8898
GoF	1.010
difference peak / hole (e Å-3)	.637(.054) / -.394(.054)

TABLE 2. Atomic Coordinates (A x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic parameters (A<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for **II-3<sup>2-</sup>**

atom	x	y	z	U(eq)
P (1)	6262(1)	2154(1)	1998(1)	32(1)
P (2)	8093(1)	3053(1)	2573(1)	32(1)
Si (1)	4481(1)	2897(1)	652(1)	51(1)
Si (2)	7712(1)	1504(1)	3619(1)	32(1)
Si (3)	8852(1)	4376(1)	1335(1)	44(1)
Na (1)	6989(1)	4631(1)	3728(1)	47(1)
Na (2)	7239(1)	10884(1)	10478(1)	51(1)
O (1)	7648(1)	6474(1)	4749(1)	60(1)
C (1)	5234(2)	3029(2)	1960(2)	38(1)
C (2)	4917(2)	3600(2)	2848(2)	39(1)
C (3)	5261(2)	3550(2)	3823(2)	40(1)
C (4)	5980(2)	2812(2)	4007(1)	33(1)
C (5)	6501(2)	2166(1)	3313(1)	31(1)
C (6)	8431(2)	1753(1)	2721(1)	32(1)
C (7)	9001(2)	1068(2)	2111(2)	35(1)
C (8)	9346(2)	1242(2)	1303(2)	45(1)
C (9)	9214(2)	2208(2)	1098(2)	44(1)
C (10)	8716(2)	3086(2)	1590(2)	38(1)
C (11)	6146(2)	2713(2)	5031(2)	38(1)
C (12)	6532(2)	3652(2)	5981(2)	48(1)
C (13)	6742(2)	3518(2)	6916(2)	62(1)
C (14)	6535(2)	2470(3)	6927(2)	67(1)
C (15)	6114(2)	1545(2)	5998(2)	58(1)
C (16)	5926(2)	1660(2)	5057(2)	44(1)
C (17)	8549(2)	2291(2)	5008(2)	42(1)
C (18)	7345(2)	-22(2)	3357(2)	47(1)
C (19)	9371(2)	77(2)	2313(2)	36(1)
C (20)	9941(2)	215(2)	3306(2)	44(1)
C (21)	10327(2)	-676(2)	3500(2)	57(1)
C (22)	10135(2)	-1731(2)	2698(2)	59(1)
C (23)	9572(2)	-1887(2)	1706(2)	51(1)

C (24)	9199(2)	-988(2)	1507(2)	40(1)
C (25)	5374(3)	-98(2)		81(1)
C (26)	3460(3)	3856(3)	714(2)	87(1)
C (27)	3739(2)	-87(2)		63(1)
C (28)	10299(2)	5059(2)	1819(3)	67(1)
C (29)	8054(2)	5402(2)	2025(2)	56(1)
C (30)	8374(3)	4026(2)	-93(2)	67(1)
C (31)	6317(3)	7037(3)	3687(3)	96(1)
C (32)	7357(4)	7398(3)	4510(3)	112(1)
C (33)	8679(3)	6736(3)	5527(3)	104(1)
C (34)	8878(3)	5786(3)	5796(3)	99(1)
O (2)	6994(2)	10616(3)	8839(2)	60(1)
C (35)	7892(3)	10609(4)	8428(3)	62(1)
C (36)	7645(4)	9603(5)	7440(5)	100(2)
C (37)	6543(5)	9048(5)	7242(5)	79(2)
C (38)	6095(8)	9945(8)	7978(7)	64(3)
O (3)	7158(3)	9845(4)	8669(3)	52(1)
C (39)	5508(7)	10418(6)	8133(6)	66(2)
C (40)	6240(10)	9570(10)	7780(10)	58(3)
C (41)	8030(5)	9311(6)	8373(6)	69(2)
C (42)	7831(6)	8066(8)	7993(7)	87(2)
-----				
U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.				

TABLE 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for **II-3**<sup>-</sup>

P (1)-C (1)	1.809(2)	P (1)-C (5)	1.837(2)
P (1)-P (2)	2.386(1)	P (1)-Na (2) #1	2.822(1)
P (1)-Na (1)	3.151(1)	P (2)-C (10)	1.800(2)
P (2)-C (6)	1.843(2)	P (2)-Na (1)	2.818(1)
P (2)-Na (2) #1	3.147(1)	Si (1)-C (1)	1.844(2)
Si (1)-C (26)	1.869(3)	Si (1)-C (25)	1.869(3)
Si (1)-C (27)	1.884(3)	Si (2)-C (6)	1.867(2)
Si (2)-C (17)	1.878(2)	Si (2)-C (18)	1.878(2)
Si (2)-C (5)	1.879(2)	Si (3)-C (10)	1.849(2)
Si (3)-C (30)	1.865(3)	Si (3)-C (29)	1.869(2)
Si (3)-C (28)	1.872(3)	Na (1)-O (1)	2.263(2)
Na (1)-C (3)	2.628(2)	Na (1)-C (2)	2.702(2)
Na (1)-C (4)	2.831(2)	Na (1)-C (1)	2.948(2)
Na (2)-C (5)	3.020(2)	Na (2)-O (2)	2.191(3)
Na (2)-O (3)	2.413(4)	Na (2)-C (8) #1	2.793(2)
Na (2)-C (9) #1	2.746(3)	Na (2)-C (7) #1	2.647(3)
Na (2)-P (1) #1	2.822(1)	Na (2)-C (27) #2	2.945(3)
Na (2)-C (6) #1	2.965(2)	Na (2)-C (10) #1	2.973(2)
O (1)-C (32)	3.147(1)	O (1)-C (32)	1.416(4)
O (1)-C (33)	1.453(4)	C (1)-C (2)	1.387(3)
C (2)-C (3)	1.397(3)	C (3)-C (4)	1.429(3)
C (4)-C (5)	1.384(3)	C (4)-C (11)	1.494(3)
C (6)-C (7)	1.382(3)	C (6)-Na (2) #1	2.965(2)
C (7)-C (8)	1.425(3)	C (7)-C (19)	1.504(2)
C (7)-Na (2) #1	2.793(2)	C (8)-C (9)	1.403(3)
C (8)-Na (2) #1	2.647(3)	C (9)-C (10)	1.385(3)
C (9)-Na (2) #1	2.746(3)	C (10)-Na (2) #1	2.973(2)
C (11)-C (16)	1.395(3)	C (11)-C (12)	1.398(3)
C (12)-C (13)	1.387(3)	C (13)-C (14)	1.376(4)
C (14)-C (15)	1.377(4)	C (15)-C (16)	1.385(3)
C (19)-C (20)	1.384(3)	C (19)-C (24)	1.393(3)
C (20)-C (21)	1.384(3)	C (21)-C (22)	1.380(3)
C (22)-C (23)	1.373(3)	C (23)-C (24)	1.391(3)
C (27)-Na (2) #2	2.945(3)	C (31)-C (32)	1.482(5)
C (33)-C (34)	1.446(5)	O (2)-C (35)	1.424(5)
O (2)-C (38)	1.43(1)	C (35)-C (36)	1.472(6)
C (36)-C (37)	1.473(7)	C (37)-C (38)	1.504(8)
O (3)-C (41)	1.430(7)	O (3)-C (40)	1.44(1)
C (39)-C (40)	1.52(1)	C (41)-C (42)	1.48(1)

102.7(1)	C (1)-P (1)-C (5)	117.58(7)
85.45(6)	C (5)-P (1)-P (2)	132.34(7)
124.84(7)	C (5)-P (1)-Na (2) #1	73.83(3)
66.70(7)	C (1)-P (1)-Na (1)	68.82(6)
59.27(2)	Na (2)-P (1)-Na (1)	130.54(3)
102.7(1)	C (10)-P (2)-C (6)	117.36(7)
86.07(6)	C (6)-P (2)-P (1)	129.87(6)
127.29(7)	C (10)-P (2)-Na (1)	74.01(3)
67.67(7)	C (6)-P (2)-Na (2) #1	67.11(7)
59.43(2)	Na (1)-P (2)-Na (2) #1	130.87(3)
112.1(1)	C (1)-Si (1)-C (25)	112.8(1)
108.1(2)	C (1)-Si (1)-C (27)	107.4(1)
107.6(1)	C (25)-Si (1)-C (27)	108.7(1)
109.6(1)	C (6)-Si (2)-C (18)	114.4(1)
109.5(1)	C (6)-Si (2)-C (5)	98.96(8)
111.5(1)	C (18)-Si (2)-C (5)	112.5(1)
110.6(1)	C (10)-Si (3)-C (29)	110.4(1)
109.0(1)	C (10)-Si (3)-C (28)	109.7(1)
108.4(1)	C (29)-Si (3)-C (28)	108.6(1)
123.26(7)	O (1)-Na (1)-C (2)	128.74(7)
30.36(6)	O (1)-Na (1)-P (2)	126.11(6)
109.06(6)	C (2)-Na (1)-P (2)	102.61(6)
135.10(7)	C (3)-Na (1)-C (4)	30.07(6)
53.01(6)	P (2)-Na (1)-C (4)	86.20(5)
145.14(7)	C (3)-Na (1)-C (1)	52.83(7)
27.99(6)	P (2)-Na (1)-C (1)	77.25(5)
62.53(6)	O (1)-Na (1)-C (5)	154.36(7)
52.11(6)	C (2)-Na (1)-C (5)	62.57(5)
59.31(4)	C (4)-Na (1)-C (5)	27.12(5)
56.97(5)	O (1)-Na (1)-P (1)	169.11(6)
66.34(5)	C (2)-Na (1)-P (1)	56.18(5)
46.72(3)	C (4)-Na (1)-P (1)	55.73(5)
34.30(4)	C (5)-Na (1)-P (1)	34.56(4)
24.1(1)	O (2)-Na (2)-C (8) #1	105.9(1)
99.2(1)	O (2)-Na (2)-C (9) #1	92.9(1)
98.4(1)	C (8)-Na (2) #1-C (9) #1	30.08(6)
135.1(1)	O (3)-Na (2)-C (7) #1	122.3(1)
30.21(6)	C (9)-Na (2) #1-C (7) #1	53.16(6)
131.8(1)	O (3)-Na (2)-P (1) #1	149.8(1)
109.66(6)	C (9)-Na (2) #1-P (1) #1	101.97(6)
87.86(6)	O (2)-Na (2)-C (27) #2	96.9(1)
77.8(1)	C (8)-Na (2) #1-C (27) #2	111.30(7)
140.89(7)	C (7)-Na (2) #1-C (27) #2	95.67(7)
99.32(7)	O (2)-Na (2)-C (6) #1	155.7(1)
149.9(1)	C (8)-Na (2) #1-C (6) #1	52.44(6)
62.87(6)	C (7)-Na (2) #1-C (6) #1	27.57(5)
60.41(5)	C (27)-Na (2) #2-C (6) #1	101.52(7)
102.0(1)	O (3)-Na (2)-C (10) #1	116.7(1)
52.33(6)	C (9)-Na (2) #1-C (10) #1	27.66(6)
62.72(6)	P (1)-Na (2) #1-C (10) #1	76.48(5)
157.88(7)	C (6)-Na (2) #1-C (10) #1	57.27(5)
132.3(1)	C (9)-Na (2)-P (2) #1	150.6(1)
56.06(5)	C (9)-Na (2) #1-P (2) #1	55.77(5)
130.52(6)	C (6)-Na (2) #1-P (2) #1	46.74(3)
34.05(4)	C (32)-O (1)-C (33)	113.7(2)
125.9(2)	C (33)-O (1)-Na (1)	117.2(2)
120.6(1)	C (2)-C (1)-Si (1)	122.4(2)
116.0(1)	C (2)-C (1)-Na (1)	66.1(1)
79.00(7)	Si (1)-C (1)-Na (1)	137.3(1)
127.5(2)	C (1)-C (2)-Na (1)	85.9(1)
71.9(1)	C (2)-C (3)-C (4)	121.9(2)
77.8(1)	C (4)-C (3)-Na (1)	82.9(1)
125.9(2)	C (5)-C (4)-C (11)	118.0(2)
116.1(2)	C (5)-C (4)-Na (1)	84.1(1)
67.1(1)	C (11)-C (4)-Na (1)	124.5(1)
120.8(1)	C (4)-C (5)-Si (2)	127.3(1)
110.3(1)	C (4)-C (5)-Na (1)	68.8(1)

P (1)-C (5)-Na (1)	76.62 (6)	Si (2)-C (5)-Na (1)	114.93 (8)
P (7)-C (6)-P (2)	120.9 (1)	C (7)-C (6)-Si (2)	130.2 (1)
P (2)-C (6)-Si (2)	108.3 (1)	C (7)-C (6)-Na (2) #1	69.3 (1)
P (2)-C (6)-Na (2) #1	77.94 (6)	Si (2)-C (6)-Na (2) #1	117.3 (1)
C (6)-C (7)-C (8)	125.6 (2)	C (6)-C (7)-C (19)	120.4 (2)
C (8)-C (7)-C (19)	114.0 (2)	C (6)-C (7)-Na (2) #1	83.2 (1)
C (8)-C (7)-Na (2) #1	69.2 (1)	C (19)-C (7)-Na (2) #1	123.8 (1)
C (9)-C (8)-C (7)	122.5 (2)	C (9)-C (8)-Na (2) #1	78.9 (1)
C (7)-C (8)-Na (2) #1	80.6 (1)	C (10)-C (9)-C (8)	127.1 (2)
C (10)-C (9)-Na (2) #1	85.3 (1)	C (8)-C (9)-Na (2) #1	71.1 (1)
C (9)-C (10)-P (2)	121.0 (1)	C (9)-C (10)-Si (3)	118.4 (2)
P (2)-C (10)-Si (3)	120.2 (1)	C (9)-C (10)-Na (2) #1	67.0 (1)
C (16)-C (11)-C (12)	78.28 (7)	Si (3)-C (10)-Na (2) #1	133.5 (1)
C (12)-C (11)-C (4)	118.2 (2)	C (16)-C (11)-C (4)	120.0 (2)
C (14)-C (13)-C (12)	121.8 (2)	C (13)-C (12)-C (11)	120.2 (2)
C (14)-C (15)-C (16)	120.4 (2)	C (15)-C (16)-C (11)	119.5 (2)
C (20)-C (19)-C (24)	118.1 (2)	C (20)-C (19)-C (7)	120.4 (2)
C (24)-C (19)-C (7)	121.4 (2)	C (21)-C (20)-C (19)	121.3 (2)
C (22)-C (21)-C (20)	120.0 (2)	C (23)-C (20)-C (21)	119.6 (2)
Si (1)-C (27)-Na (2) #2	159.5 (1)	O (1)-C (32)-C (31)	120.5 (2)
C (34)-C (33)-O (1)	110.5 (2)	C (35)-O (2)-C (38)	109.6 (3)
C (35)-O (2)-C (36)	120.2 (2)	C (38)-O (2)-Na (2)	106.5 (5)
O (2)-C (35)-C (36)	107.3 (4)	C (35)-C (36)-C (37)	126.9 (5)
C (36)-C (37)-C (38)	103.0 (6)	O (2)-C (38)-C (37)	105.8 (7)
C (41)-O (3)-C (40)	111.1 (7)	C (41)-O (3)-Na (2)	121.5 (4)
C (40)-O (3)-Na (2)	127.1 (6)	O (3)-C (40)-C (39)	106 (1)
O (3)-C (41)-C (42)	114.6 (6)		

-----  
Estimated standard deviations are given in the parenthesis.

Symmetry operators :

$$2: -x, -y, -z$$

TABLE 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **II-3<sup>2-</sup>**

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
P (1)	41 (1)	29 (1)	26 (1)	13 (1)	6 (1)	9 (1)
P (2)	42 (1)	29 (1)	31 (1)	17 (1)	11 (1)	9 (1)
Si (1)	66 (1)	45 (1)	36 (1)	17 (1)	-2 (1)	22 (1)
Si (2)	41 (1)	30 (1)	28 (1)	17 (1)	8 (1)	8 (1)
Si (3)	65 (1)	39 (1)	48 (1)	29 (1)	30 (1)	19 (1)
Na (1)	49 (1)	33 (1)	50 (1)	8 (1)	14 (1)	3 (1)
Na (2)	58 (1)	55 (1)	46 (1)	20 (1)	22 (1)	17 (1)
O (1)	71 (1)	38 (1)	62 (1)	10 (1)	22 (1)	1 (1)
C (1)	43 (1)	31 (1)	35 (1)	14 (1)	3 (1)	10 (1)
C (2)	38 (1)	32 (1)	43 (1)	14 (1)	6 (1)	8 (1)
C (3)	41 (1)	38 (1)	37 (1)	10 (1)	12 (1)	8 (1)
C (4)	34 (1)	32 (1)	30 (1)	12 (1)	6 (1)	0 (1)
C (5)	36 (1)	31 (1)	27 (1)	14 (1)	5 (1)	3 (1)
C (6)	40 (1)	30 (1)	31 (1)	18 (1)	8 (1)	8 (1)
C (7)	39 (1)	32 (1)	39 (1)	19 (1)	9 (1)	22 (1)
C (8)	61 (1)	39 (1)	52 (1)	25 (1)	32 (1)	9 (1)
C (9)	58 (1)	45 (1)	48 (1)	30 (1)	29 (1)	17 (1)
C (10)	52 (1)	34 (1)	38 (1)	23 (1)	19 (1)	12 (1)
C (11)	35 (1)	48 (1)	31 (1)	15 (1)	10 (1)	5 (1)
C (12)	49 (1)	53 (1)	35 (1)	10 (1)	16 (1)	3 (1)
C (13)	62 (2)	81 (2)	30 (1)	9 (1)	13 (1)	1 (1)
C (14)	74 (2)	95 (2)	39 (1)	35 (1)	16 (1)	10 (2)
C (15)	65 (2)	72 (2)	50 (1)	38 (1)	20 (1)	7 (1)
C (16)	46 (1)	51 (1)	37 (1)	22 (1)	12 (1)	2 (1)
C (17)	48 (1)	48 (1)	32 (1)	21 (1)	5 (1)	12 (1)
C (18)	66 (1)	34 (1)	50 (1)	24 (1)	23 (1)	10 (1)
C (19)	36 (1)	35 (1)	44 (1)	23 (1)	12 (1)	10 (1)
C (20)	47 (1)	36 (1)	47 (1)	20 (1)	3 (1)	10 (1)

C (21)	65 (2)	45 (1)	55 (1)	27 (1)	-5 (1)	15 (1)
C (22)	72 (2)	39 (1)	65 (2)	29 (1)	2 (1)	20 (1)
C (23)	58 (1)	34 (1)	56 (1)	19 (1)	7 (1)	13 (1)
C (24)	117.3 (1)	38 (1)	41 (1)	19 (1)	9 (1)	13 (1)
C (25)	121 (3)	30 (2)	54 (2)	42 (2)	18 (2)	20 (2)
C (26)	108 (2)	78 (2)	60 (2)	24 (2)	-6 (2)	56 (2)
C (27)	61 (2)	123.8 (1)	43 (1)	4 (1)	-9 (1)	15 (1)
C (28)	76 (2)	58 (1)	92 (2)	44 (2)	43 (2)	11 (1)
C (29)	87 (2)	44 (1)	59 (2)	32 (1)	39 (1)	26 (1)
C (30)	108 (2)	71 (2)	55 (2)	45 (1)	43 (2)	44 (2)
C (31)	83 (2)	92 (2)	143 (4)	63 (2)	54 (2)	47 (2)
C (32)	161 (4)	45 (2)	112 (3)	20 (2)	22 (3)	26 (2)
C (33)	115 (3)	72 (2)	78 (2)	8 (2)	-10 (2)	-27 (2)
C (34)	82 (2)	94 (3)	52 (2)	52 (2)	-19 (2)	-22 (2)
O (2)	44 (2)	86 (2)	44 (2)	24 (2)	10 (1)	-2 (2)
C (35)	50 (2)	78 (3)	46 (2)	13 (2)	14 (2)	-7 (2)
C (36)	58 (3)	105 (4)	82 (4)	-17 (3)	17 (3)	-3 (3)
C (37)	76 (4)	75 (3)	57 (3)	11 (3)	1 (3)	-20 (3)
C (38)	52 (4)	90 (8)	46 (4)	35 (5)	-1 (3)	-12 (5)
O (3)	34 (2)	75 (3)	34 (2)	11 (2)	8 (2)	-2 (2)
C (39)	55 (4)	70 (5)	57 (4)	14 (3)	8 (4)	3 (4)
C (40)	51 (5)	55 (7)	49 (7)	12 (5)	-3 (5)	0 (4)
C (41)	35 (3)	97 (5)	50 (4)	1 (4)	19 (3)	2 (3)
C (42)	59 (4)	116 (7)	76 (5)	24 (5)	26 (4)	18 (4)

-----  
The anisotropic displacement factor exponent takes the form  
 $2 \pi i^2 [h^2 a^{*2} 2U(11) + \dots + 2hka^*b^*U(12)]$

TABLE 5. Hydrogen Coordinates ( $\text{\AA} \times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **II-3<sup>2-</sup>**

atom	x	y	z	U (eq)
H (2)	4406	4081	2785	47
H (3)	5010	4021	4381	48
H (8)	9678	683	888	54
H (9)	9498	2266	565	53
H (12)	6652	4384	5985	57
H (13)	7032	4157	7556	74
H (14)	6681	2386	7571	80
H (15)	5951	823	6003	69
H (16)	5643	1013	4421	53
H (17A)	9234	2013	5108	63
H (17B)	8162	2174	5479	63
H (17C)	8687	3098	5163	63
H (18A)	6836	-413	2662	70
H (18B)	7013	-80	3884	70
H (18C)	7995	-369	3388	70
H (20)	10071	936	3865	53
H (21)	10723	-561	4186	68
H (22)	10391	-2346	2831	71
H (23)	9436	-2613	1153	61
H (24)	8825	-1101	815	48
H (25A)	5687	3992	226	122
H (25B)	4952	2994	-820	122
H (25C)	5951	2737	-94	122
H (26A)	2951	3680	1061	130
H (26B)	3072	3750	4	130
H (26C)	3822	4641	1109	130
H (27A)	4257	880	-144	95
H (27B)	3327	1305	-788	95
H (27C)	3248	1248	286	95
H (28A)	10538	5332	2582	101
H (28B)	10378	5695	1617	101
H (28C)	10736	4508	1513	101
H (29A)	7303	5039	1813	84

H (29B)	8092	6057	1843	84
H (29C)	8350	5649	2781	84
H (30A)	8776	3473	-462	100
H (30B)	8488	4712	-216	100
H (30C)	7605	3710	-351.0000	100
H (31A)	6371	6391	3076	144
H (31B)	6144	7661	3485	144
H (31C)	5748	6818	3953	144
H (32A)	7921	7681	4265	135
H (32B)	7292	8017	5144	135
H (33A)	9259	6928	5249	125
H (33B)	8682	7399	6160	125
H (34A)	8292	5581	6049	149
H (34B)	9360	5989	6345	149
H (34C)	8919	5143	5177	149
H (35A)	8549	10580	8926	75
H (35B)	8014	11301	8302	75
H (36A)	8161	9083	7494	120
H (36B)	7695	9823	6862	120
H (37A)	6548	8369	7401	95
H (37B)	6123	8830	6506	95
H (38A)	5739	10410	7631	77
H (38B)	5563	9600	8216	77
H (39A)	5265	10319	8693	99
H (39B)	4884	10295	7543	99
H (39C)	5902	11186	8390	99
H (40A)	5872	8791	7547	70
H (40B)	6474	9637	7188	70
H (41A)	8676	9615	8983	83
H (41B)	8192	9514	7817	83
H (42A)	7566	7851	8490	130
H (42B)	8502	7778	7926	130
H (42C)	7292	7744	7310	130

3) Macrocycle Calix 3 II-6

Table I. Crystal data for **II-16**

Molecular formula C<sub>63</sub>H<sub>60</sub>O<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>\*C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>\*1/2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>\*H<sub>2</sub>O

Molecular weight 1285.89

Crystal habitcolorless plate

Crystal dimensions(mm) 0.18x0.18x0.05

Crystal system Triclinic

Space group P-1

a(Å) 12.1666(6)

b(Å) 16.3580(6)

c(Å) 18.1896(8)

a(°) 104.944(2)

b(°) 98.117(2)

g(°) 92.553(2)

V(Å<sup>3</sup>) 3450.2(3)

Z 2

d(q-cm-3) 1.238

F(00) 1370

m(cm-1) 0.238

Absorption corrections ? ; 0.9584 min, 0.9882 max

DiffractionmeterKappaCCD

X-ray source MoKa

l(Å) 0.71070

Monochromatorgraphite

T (K) 150.0(1)

Scan mode ?

Maximum q 24.11

HKL ranges -13 11 ; -18 18 ; -20 20

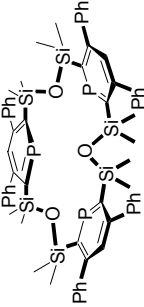
Reflections measured 17022

Independant reflections 10952

Rint 0.0438

Reflections used 8052

Criterion >2sigma(I)



Refinement type Fsqd  
Hydrogen atoms mixed  
Parameters refined 734  
Reflections / parameter 10  
wR2 0.1265  
R1 0.0478  
Flack's parameter not applicable  
Weights a, b1 0.0590 ; 0.9852  
GoF 1.020  
difference peak / hole (e Å-3) 1.021(0.055) / -0.638(0.055)

TABLE 2. Atomic Coordinates (A x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for **II-6**

atom	x	y	z	U(eq)
P (1)	10001(1)	3826(1)	3352(1)	27(1)
P (2)	6889(1)	621(1)	2266(1)	23(1)
P (3)	9631(1)	1880(1)	4764(1)	24(1)
Si (1)	7538(1)	3480(1)	2652(1)	24(1)
Si (2)	7266(1)	1822(1)	1329(1)	23(1)
Si (3)	5894(1)	-632(1)	3103(1)	27(1)
Si (4)	7744(1)	493(1)	4417(1)	24(1)
Si (5)	11620(1)	3178(1)	4997(1)	25(1)
Si (6)	12406(1)	4453(1)	4084(1)	26(1)
O (1)	7179(2)	2809(1)	1801(1)	26(1)
O (2)	7035(2)	-135(1)	3643(1)	34(1)
O (3)	12123(2)	3645(1)	4419(1)	29(1)
C (1)	8942(2)	4054(2)	2704(2)	23(1)
C (2)	9124(2)	4664(2)	2300(2)	27(1)
C (3)	10157(3)	5084(2)	2358(2)	34(1)
C (4)	11131(3)	4995(2)	2826(2)	31(1)
C (5)	11170(2)	4465(2)	3325(2)	26(1)
C (6)	6170(2)	1113(2)	1563(2)	20(1)
C (7)	5038(2)	968(2)	1208(2)	21(1)
C (8)	4304(2)	364(2)	1344(2)	23(1)
C (9)	4546(2)	-137(2)	1854(2)	21(1)
C (10)	5382(2)	-51(2)	2337(2)	21(1)
C (11)	9090(2)	886(2)	4166(2)	21(1)
C (12)	9594(2)	475(2)	3541(2)	22(1)
C (13)	10503(2)	855(2)	3324(2)	24(1)
C (14)	11108(2)	1625(2)	3736(2)	23(1)
C (15)	10820(2)	2143(2)	4417(2)	22(1)
C (16)	6433(3)	4220(2)	2799(2)	38(1)
C (17)	7615(3)	2871(2)	3389(2)	32(1)
C (18)	8675(2)	1505(2)	1620(2)	34(1)
C (19)	7101(3)	1758(2)	283(2)	37(1)
C (20)	4793(3)	-594(2)	3718(2)	46(1)
C (21)	6214(3)	-1740(2)	2698(2)	39(1)
C (22)	6946(3)	1419(2)	4767(2)	47(1)
C (23)	7963(3)	-77(2)	5181(2)	37(1)
C (24)	12783(3)	2993(2)	5703(2)	43(1)
C (25)	10666(3)	3861(2)	5543(2)	39(1)
C (26)	13769(3)	4329(2)	3748(2)	40(1)
C (27)	12501(3)	5433(2)	4887(2)	41(1)
C (28)	8171(2)	4892(2)	1788(2)	28(1)
C (29)	7782(3)	5695(2)	2012(2)	36(1)
C (30)	6884(3)	5916(2)	1566(2)	46(1)
C (31)	6378(3)	5354(2)	888(2)	53(1)
C (32)	6767(3)	4563(2)	665(2)	49(1)
C (33)	7665(3)	4332(2)	1109(2)	37(1)
C (34)	12186(3)	5474(2)	2774(2)	43(1)
C (35)	12858(3)	5078(3)	2242(3)	67(1)
C (36)	13880(4)	5507(4)	2221(3)	83(2)
C (37)	14214(4)	6289(4)	2708(4)	87(2)
C (38)	13552(4)	6683(3)	3209(4)	84(2)

C (39)	12512(3)	6274(2)	3244(3)	60(1)
C (40)	4565(2)	1463(2)	670(2)	22(1)
C (41)	4640(2)	2349(2)	895(2)	28(1)
C (42)	4172(3)	2801(2)	399(2)	36(1)
C (43)	3632(3)	2381(2)	-323(2)	40(1)
C (44)	3552(3)	1504(2)	-554(2)	36(1)
C (45)	4006(2)	1047(2)	-61(2)	28(1)
C (46)	3655(2)	-767(2)	1907(2)	25(1)
C (47)	3735(2)	-1631(2)	1604(2)	27(1)
C (48)	2946(3)	-2225(2)	1684(2)	39(1)
C (49)	2070(3)	-1963(2)	2061(2)	43(1)
C (50)	1967(3)	-1111(2)	2350(2)	42(1)
C (51)	2747(2)	-512(2)	2266(2)	34(1)
C (52)	9287(2)	-431(2)	3088(2)	22(1)
C (53)	9075(2)	-665(2)	2282(2)	27(1)
C (54)	8966(2)	-1509(2)	1876(2)	32(1)
C (55)	9063(2)	-2142(2)	2257(2)	33(1)
C (56)	9259(3)	-1921(2)	3050(2)	32(1)
C (57)	9358(2)	-1072(2)	3462(2)	28(1)
C (58)	12133(2)	1832(2)	3422(2)	23(1)
C (59)	12050(3)	2000(2)	2706(2)	31(1)
C (60)	13001(3)	2136(2)	2406(2)	38(1)
C (61)	14043(3)	2102(2)	2804(2)	39(1)
C (62)	14129(3)	1930(2)	3511(2)	39(1)
C (63)	13183(2)	1792(2)	3817(2)	31(1)
C (70)	497(5)	825(4)	150(3)	89(2)
C (71)	872(4)	286(5)	599(3)	88(2)
C (72)	388(5)	-516(4)	445(3)	83(2)
C (73)	940(10)	1680(10)	360(6)	106(4)
O (4)	850(10)	3243(6)	922(8)	410(7)

-----

U(eg) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

TABLE 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for **II-6**

P (1)-C (1)	1.740(3)	P (1)-C (5)	1.742(3)
P (2)-C (6)	1.740(3)	P (2)-C (10)	1.741(3)
P (3)-C (15)	1.737(3)	P (3)-C (11)	1.746(3)
Si (1)-O (1)	1.638(2)	Si (1)-C (16)	1.850(3)
Si (1)-C (17)	1.860(3)	Si (1)-C (1)	1.890(3)
Si (2)-O (1)	1.638(2)	Si (2)-C (18)	1.858(3)
Si (2)-C (19)	1.859(3)	Si (2)-C (6)	1.893(3)
Si (3)-O (2)	1.629(2)	Si (3)-C (21)	1.853(3)
Si (3)-C (20)	1.855(3)	Si (3)-C (10)	1.885(3)
Si (4)-O (2)	1.617(2)	Si (4)-C (22)	1.858(3)
Si (4)-C (23)	1.859(3)	Si (4)-C (11)	1.891(3)
Si (5)-O (3)	1.618(2)	Si (5)-C (25)	1.858(3)
Si (5)-C (24)	1.863(3)	Si (5)-C (15)	1.889(3)
Si (6)-O (3)	1.634(2)	Si (6)-C (26)	1.848(3)
Si (6)-C (27)	1.856(3)	Si (6)-C (5)	1.898(3)
C (1)-C (2)	1.411(4)	C (2)-C (3)	1.383(4)
C (2)-C (28)	1.504(4)	C (3)-C (4)	1.395(4)
C (3)-H (3)	0.9500	C (4)-C (5)	1.404(4)
C (4)-C (34)	1.501(4)	C (6)-C (7)	1.418(4)
C (7)-C (8)	1.395(4)	C (7)-C (40)	1.495(4)
C (8)-C (9)	1.398(4)	C (8)-H (8)	0.9500
C (9)-C (10)	1.410(4)	C (9)-C (46)	1.493(4)
C (11)-C (12)	1.400(4)	C (12)-C (13)	1.398(4)
C (12)-C (52)	1.499(4)	C (13)-C (14)	1.402(4)
C (13)-H (13)	0.9500	C (14)-C (15)	1.407(4)
C (14)-C (58)	1.504(4)	C (16)-H (16A)	0.9800
C (16)-H (16B)	0.9800	C (16)-H (16C)	0.9800
C (17)-H (17A)	0.9800	C (17)-H (17B)	0.9800
C (17)-H (17C)	0.9800	C (18)-H (18A)	0.9800
C (18)-H (18B)	0.9800	C (18)-H (18C)	0.9800
C (19)-H (19A)	0.9800	C (19)-H (19B)	0.9800
C (19)-H (19C)	0.9800	C (20)-H (20A)	0.9800

0.9800	C (20)-H (20B)	0.9800	C (20)-H (20C)	0.9800
0.9800	C (21)-H (21A)	0.9800	C (21)-H (21B)	0.9800
0.9800	C (21)-H (21C)	0.9800	C (22)-H (22A)	0.9800
0.9800	C (22)-H (22B)	0.9800	C (22)-H (22C)	0.9800
0.9800	C (23)-H (23A)	0.9800	C (23)-H (23B)	0.9800
0.9800	C (23)-H (23C)	0.9800	C (24)-H (24A)	0.9800
0.9800	C (24)-H (24B)	0.9800	C (24)-H (24C)	0.9800
0.9800	C (25)-H (25A)	0.9800	C (25)-H (25B)	0.9800
0.9800	C (25)-H (25C)	0.9800	C (26)-H (26A)	0.9800
0.9800	C (26)-H (26B)	0.9800	C (26)-H (26C)	0.9800
0.9800	C (27)-H (27A)	0.9800	C (27)-H (27B)	0.9800
1.376(4)	C (27)-H (27C)	0.9800	C (28)-C (33)	1.376(4)
1.386(4)	C (28)-C (30)	1.397(4)	C (29)-C (31)	1.386(4)
1.376(5)	C (30)-C (31)	0.9500	C (31)-C (32)	1.379(5)
1.379(5)	C (31)-C (33)	0.9500	C (32)-C (33)	1.391(4)
0.9500	C (33)-H (33)	0.9500	C (34)-C (35)	0.9500
1.403(6)	C (34)-C (37)	1.372(5)	C (35)-C (36)	1.361(7)
1.361(7)	C (36)-C (38)	1.411(6)	C (37)-C (38)	1.358(7)
1.358(7)	C (38)-C (39)	0.9500	C (39)-H (39)	0.9500
1.396(4)	C (40)-C (41)	1.389(4)	C (41)-H (41)	0.9500
0.9500	C (42)-H (42)	1.370(4)	C (43)-H (43)	0.9500
0.9500	C (43)-H (44)	1.383(4)	C (44)-H (44)	0.9500
1.388(4)	C (46)-C (51)	0.9500	C (47)-C (48)	1.384(4)
1.384(4)	C (48)-C (49)	1.392(4)	C (49)-C (50)	1.372(5)
1.376(5)	C (50)-C (51)	0.9500	C (51)-H (51)	1.385(4)
0.9500	C (52)-C (53)	1.390(4)	C (53)-H (53)	0.9500
1.399(4)	C (54)-H (54)	1.379(4)	C (55)-H (55)	0.9500
0.9500	C (56)-H (56)	1.388(4)	C (58)-C (63)	1.387(4)
1.387(4)	C (59)-C (60)	1.390(4)	C (60)-C (61)	1.380(4)
1.379(5)	C (61)-C (62)	0.9500	C (62)-C (63)	1.378(5)
1.381(4)	C (63)-H (63)	0.9500	C (70)-C (71)	1.398(7)
1.357(7)	C (71)-C (72)	1.41(1)	C (72)-C (70) #2	1.388(7)
0.9800	C (73)-H (73A)	0.9500	C (73)-H (73C)	0.9800
105.4(1)	C (6)-P (2)-C (10)	105.3(1)	O (1)-Si (1)-C (16)	107.6(1)
107.6(1)	C (16)-Si (1)-C (17)	108.2(1)	C (16)-Si (1)-C (1)	109.3(2)
112.0(1)	O (1)-Si (1)-C (1)	109.6(1)	O (1)-Si (2)-C (18)	109.1(1)
109.1(1)	C (18)-Si (2)-C (19)	108.3(1)	C (18)-Si (2)-C (16)	107.8(2)
109.8(1)	O (2)-Si (3)-C (21)	112.4(1)	O (2)-Si (3)-C (20)	111.1(2)
111.1(2)	C (21)-Si (3)-C (10)	108.3(1)	C (21)-Si (3)-C (1)	112.2(1)
109.4(2)	O (2)-Si (4)-C (22)	113.4(1)	C (22)-Si (4)-C (23)	108.0(2)
108.0(2)	C (22)-Si (4)-C (11)	108.0(1)	O (3)-Si (5)-C (25)	110.3(1)
108.0(2)	C (25)-Si (5)-C (24)	109.2(1)	C (25)-Si (5)-C (15)	109.1(1)
107.9(1)	O (3)-Si (5)-C (15)	111.0(1)	O (3)-Si (6)-C (26)	107.9(1)

O (3) -Si (6) -C (27)	107.9 (1)	C (26) -Si (6) -C (27)	109.5 (2)	C (32) -C (31) -H (31)	120.4	C (31) -C (32) -C (33)	121.0 (3)
O (3) -Si (6) -C (5)	105.9 (1)	C (26) -Si (6) -C (5)	116.1 (2)	C (31) -C (32) -H (32)	119.5	C (33) -C (32) -H (32)	119.5
C (27) -Si (6) -C (5)	109.2 (1)	Si (2) -O (1) -Si (1)	141.9 (1)	C (28) -C (33) -H (33)	120.1 (3)	C (28) -C (33) -H (33)	119.9
Si (4) -O (2) -Si (3)	154.0 (2)	Si (5) -O (3) -Si (6)	154.9 (1)	C (32) -C (33) -H (33)	119.9	C (39) -C (34) -C (35)	119.9 (4)
C (2) -C (1) -P (1)	121.5 (2)	C (2) -C (1) -Si (1)	123.9 (2)	C (39) -C (34) -C (4)	121.5 (4)	C (35) -C (34) -C (4)	118.6 (3)
P (1) -C (1) -Si (1)	114.4 (1)	C (3) -C (2) -C (1)	122.8 (3)	C (34) -C (35) -C (36)	118.8 (5)	C (37) -C (36) -C (35)	120.8 (5)
C (3) -C (2) -C (28)	117.1 (2)	C (1) -C (2) -C (28)	120.2 (3)	C (37) -C (36) -H (36)	119.6	C (35) -C (36) -H (36)	119.6
C (2) -C (3) -C (4)	126.0 (3)	C (2) -C (3) -H (3)	117.0	C (38) -C (37) -C (36)	120.6 (5)	C (38) -C (37) -H (37)	119.7
C (4) -C (3) -H (3)	117.0	C (3) -C (4) -C (5)	123.1 (3)	C (36) -C (37) -H (37)	119.7	C (37) -C (38) -C (39)	120.3 (5)
C (3) -C (4) -C (34)	117.8 (3)	C (5) -C (4) -C (34)	119.1 (3)	C (37) -C (38) -H (38)	119.9	C (39) -C (38) -H (38)	119.9
C (4) -C (5) -P (1)	121.2 (2)	C (4) -C (5) -Si (6)	124.5 (2)	C (34) -C (39) -H (39)	119.6 (5)	C (34) -C (39) -H (39)	120.2
P (1) -C (5) -Si (6)	113.9 (2)	C (7) -C (6) -P (2)	121.7 (2)	C (38) -C (39) -H (39)	120.2	C (45) -C (40) -C (41)	118.3 (3)
C (7) -C (6) -Si (2)	125.1 (2)	P (2) -C (6) -Si (2)	113.1 (2)	C (45) -C (40) -C (7)	120.4 (2)	C (41) -C (40) -C (7)	121.2 (2)
C (8) -C (7) -C (6)	122.1 (2)	C (7) -C (6) -C (40)	116.3 (2)	C (42) -C (41) -C (41)	120.7 (3)	C (42) -C (41) -H (41)	119.6
C (6) -C (7) -C (40)	121.6 (2)	C (7) -C (8) -C (9)	126.2 (3)	C (40) -C (41) -H (41)	119.6	C (43) -C (42) -C (41)	120.3 (3)
C (7) -C (8) -H (8)	116.9	C (9) -C (8) -H (8)	116.9	C (43) -C (42) -H (42)	119.9	C (41) -C (42) -H (42)	119.9
C (8) -C (9) -C (10)	122.8 (2)	C (8) -C (9) -C (46)	118.4 (2)	C (42) -C (43) -H (43)	119.7 (3)	C (42) -C (43) -H (43)	120.1
C (10) -C (9) -C (46)	118.8 (2)	C (9) -C (10) -P (2)	121.4 (2)	C (44) -C (43) -H (43)	120.1	C (45) -C (44) -C (43)	120.5 (3)
C (9) -C (10) -Si (3)	124.1 (2)	P (2) -C (10) -Si (3)	114.5 (2)	C (45) -C (44) -H (44)	119.8	C (43) -C (44) -H (44)	119.8
C (12) -C (11) -P (3)	121.4 (2)	C (12) -C (11) -Si (4)	125.5 (2)	C (44) -C (45) -C (40)	120.5 (3)	C (44) -C (45) -H (45)	119.8
P (3) -C (11) -Si (4)	113.0 (2)	C (13) -C (12) -C (11)	122.5 (3)	C (40) -C (45) -H (45)	119.8	C (51) -C (46) -C (47)	118.7 (3)
C (13) -C (12) -C (52)	113.5 (3)	C (11) -C (12) -C (52)	123.8 (2)	C (51) -C (46) -C (9)	121.4 (3)	C (47) -C (46) -C (9)	120.0 (3)
C (12) -C (13) -C (14)	126.0 (3)	C (12) -C (13) -H (13)	117.0	C (48) -C (47) -C (46)	120.6 (3)	C (48) -C (47) -H (47)	119.7
C (14) -C (13) -H (13)	117.0	C (13) -C (14) -C (15)	122.9 (3)	C (46) -C (47) -H (47)	119.7	C (49) -C (48) -C (47)	120.0 (3)
C (13) -C (14) -C (58)	114.7 (3)	C (15) -C (14) -C (58)	122.2 (2)	C (49) -C (48) -H (48)	120.0	C (47) -C (48) -H (48)	120.0
C (14) -C (15) -P (3)	120.9 (2)	C (14) -C (15) -Si (5)	124.4 (2)	C (48) -C (49) -C (50)	120.1 (3)	C (48) -C (49) -H (49)	120.0
P (3) -C (15) -Si (5)	114.7 (2)	Si (1) -C (16) -H (16A)	109.5	C (50) -C (49) -H (49)	120.0	C (49) -C (50) -C (51)	120.3 (3)
Si (1) -C (16) -H (16B)	109.5	H (16A) -C (16) -H (16B)	109.5	C (49) -C (50) -H (50)	119.8	C (51) -C (50) -H (50)	119.8
Si (1) -C (16) -H (16C)	109.5	H (16A) -C (16) -H (16C)	109.5	C (50) -C (51) -C (46)	120.2 (3)	C (50) -C (51) -H (51)	119.9
H (16B) -C (16) -H (16C)	109.5	Si (1) -C (17) -H (17A)	109.5	C (46) -C (51) -H (51)	119.9	C (57) -C (52) -C (53)	118.2 (3)
Si (1) -C (17) -H (17B)	109.5	H (17A) -C (17) -H (17B)	109.5	C (57) -C (52) -C (12)	119.6 (2)	C (53) -C (52) -C (12)	121.6 (2)
Si (1) -C (17) -H (17C)	109.5	H (17A) -C (17) -H (17C)	109.5	C (54) -C (53) -C (52)	120.4 (3)	C (54) -C (53) -H (53)	119.8
H (17B) -C (17) -H (17C)	109.5	Si (2) -C (18) -H (18A)	109.5	C (52) -C (53) -H (53)	119.8	C (53) -C (54) -C (55)	120.8 (3)
Si (2) -C (18) -H (18B)	109.5	H (18A) -C (18) -H (18B)	109.5	C (53) -C (54) -H (54)	119.6	C (55) -C (54) -H (54)	119.6
Si (2) -C (18) -H (18C)	109.5	H (18A) -C (18) -H (18C)	109.5	C (56) -C (55) -C (54)	119.3 (3)	C (56) -C (55) -H (55)	120.3
H (18B) -C (18) -H (18C)	109.5	Si (2) -C (19) -H (19A)	109.5	C (54) -C (55) -H (55)	120.3	C (55) -C (56) -C (57)	120.1 (3)
Si (2) -C (19) -H (19B)	109.5	H (19A) -C (19) -H (19B)	109.5	C (55) -C (56) -H (56)	119.9	C (57) -C (56) -H (56)	119.9
Si (2) -C (19) -H (19C)	109.5	H (19A) -C (19) -H (19C)	109.5	C (56) -C (57) -C (52)	121.1 (3)	C (56) -C (57) -H (57)	119.4
H (19B) -C (19) -H (19C)	109.5	Si (3) -C (20) -H (20A)	109.5	C (52) -C (57) -H (57)	119.4	C (63) -C (58) -C (59)	118.8 (3)
Si (3) -C (20) -H (20B)	109.5	H (20A) -C (20) -H (20B)	109.5	C (63) -C (58) -C (14)	120.2 (3)	C (59) -C (58) -C (14)	120.8 (3)
Si (3) -C (20) -H (20C)	109.5	H (20A) -C (20) -H (20C)	109.5	C (60) -C (59) -C (58)	120.0 (3)	C (60) -C (59) -H (59)	120.0
H (20B) -C (20) -H (20C)	109.5	Si (3) -C (21) -H (21A)	109.5	C (58) -C (59) -H (59)	120.0	C (61) -C (60) -C (59)	121.0 (3)
Si (3) -C (21) -H (21B)	109.5	H (21A) -C (21) -H (21B)	109.5	C (61) -C (60) -H (60)	119.5	C (59) -C (60) -H (60)	119.5
Si (3) -C (21) -H (21C)	109.5	H (21A) -C (21) -H (21C)	109.5	C (62) -C (61) -C (60)	119.1 (3)	C (62) -C (61) -H (61)	120.5
Si (4) -C (22) -H (22A)	109.5	Si (4) -C (22) -H (22A)	109.5	C (60) -C (61) -H (61)	120.5	C (61) -C (62) -H (62)	120.4 (3)
Si (4) -C (22) -H (22B)	109.5	H (22A) -C (22) -H (22B)	109.5	C (61) -C (62) -H (62)	119.8	C (63) -C (62) -H (62)	119.8
Si (4) -C (22) -H (22C)	109.5	H (22A) -C (22) -H (22C)	109.5	C (62) -C (63) -C (58)	120.6 (3)	C (62) -C (63) -H (63)	119.7
H (22B) -C (22) -H (22C)	109.5	Si (4) -C (23) -H (23A)	109.5	C (58) -C (63) -H (63)	119.7	C (72) -C (70) #2 -C (71)	117.9 (6)
Si (4) -C (23) -H (23B)	109.5	H (23A) -C (23) -H (23B)	109.5	C (72) -C (70) #2 -C (73)	122.0 (8)	C (71) -C (70) -C (73)	119.8 (8)
Si (4) -C (23) -H (23C)	109.5	H (23A) -C (23) -H (23C)	109.5	C (72) -C (71) -C (70)	120.4 (5)	C (72) -C (71) -H (71)	119.8
H (23B) -C (23) -H (23C)	109.5	Si (5) -C (24) -H (24A)	109.5	C (70) -C (71) -H (71)	119.8	C (71) -C (72) -C (70) #2	121.7 (5)
Si (5) -C (24) -H (24B)	109.5	H (24A) -C (24) -H (24B)	109.5	C (71) -C (72) -H (72)	119.2	C (70) -C (72) #2 -H (72)	119.2
Si (5) -C (24) -H (24C)	109.5	H (24A) -C (24) -H (24C)	109.5	C (70) -C (72) -H (73A)	109.5	C (70) -C (73) -H (73B)	109.5
H (24B) -C (24) -H (24C)	109.5	Si (5) -C (25) -H (25A)	109.5	H (73A) -C (73) -H (73B)	109.5	C (70) -C (73) -H (73C)	109.5
Si (5) -C (25) -H (25B)	109.5	H (25A) -C (25) -H (25B)	109.5	H (73A) -C (73) -H (73C)	109.5	H (73B) -C (73) -H (73C)	109.5
Si (5) -C (25) -H (25C)	109.5	H (25A) -C (25) -H (25C)	109.5	-----			
H (25B) -C (25) -H (25C)	109.5	Si (6) -C (26) -H (26A)	109.5	Estimated standard deviations are given in the parenthesis.			
Si (6) -C (26) -H (26B)	109.5	H (26A) -C (26) -H (26B)	109.5	Symmetry operators ::			
Si (6) -C (26) -H (26C)	109.5	H (26A) -C (26) -H (26C)	109.5	1: x, y, z			
H (26B) -C (26) -H (26C)	109.5	Si (6) -C (27) -H (27A)	109.5	2: -x, -y, -z			
Si (6) -C (27) -H (27B)	109.5	H (27A) -C (27) -H (27B)	109.5	-----			
Si (6) -C (27) -H (27C)	109.5	H (27A) -C (27) -H (27C)	109.5	atom U11 U22 U33 U23 U13 U12			
H (27B) -C (27) -H (27C)	109.5	C (33) -C (28) -C (29)	119.0 (3)	-----			
C (33) -C (28) -C (2)	122.2 (3)	C (29) -C (28) -C (2)	118.9 (3)	P (1) 26(1) 26(1) 28(1) 12(1) -1(1) -4(1)			
C (30) -C (29) -C (28)	120.4 (3)	C (30) -C (29) -H (29)	119.8	-----			
C (28) -C (29) -H (29)	119.8	C (31) -C (30) -C (29)	120.5 (3)	-----			
C (31) -C (30) -H (30)	119.8	C (29) -C (30) -H (30)	119.8	-----			
C (30) -C (31) -C (32)	119.1 (3)	C (30) -C (31) -H (31)	120.4	-----			

TABLE 4. Anisotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>-3</sup>) for II-6

P(2)	18(1)	26(1)	25(1)	10(1)	-1(1)	-3(1)	C(58)	23(2)	21(2)	25(2)	2(1)	8(1)	3(1)
P(3)	22(1)	27(1)	24(1)	9(1)	4(1)	-1(1)	C(59)	27(2)	37(2)	30(2)	9(2)	6(1)	1(1)
Si(1)	24(1)	22(1)	25(1)	7(1)	2(1)	-3(1)	C(60)	39(2)	43(2)	33(2)	10(2)	12(2)	-5(2)
Si(2)	23(1)	25(1)	21(1)	8(1)	1(1)	-2(1)	C(61)	33(2)	35(2)	47(2)	-2(2)	20(2)	-4(2)
Si(3)	18(1)	38(1)	26(1)	17(1)	-1(1)	-5(1)	C(62)	23(2)	39(2)	51(2)	7(2)	6(2)	1(1)
Si(4)	18(1)	32(1)	24(1)	14(1)	2(1)	-1(1)	C(63)	27(2)	31(2)	35(2)	13(2)	6(2)	0(1)
Si(5)	25(1)	26(1)	24(1)	8(1)	0(1)	-2(1)	C(70)	75(4)	120(5)	78(4)	20(4)	40(3)	25(4)
Si(6)	24(1)	24(1)	30(1)	8(1)	1(1)	-2(1)	C(71)	52(3)	152(6)	64(3)	29(4)	17(3)	36(4)
O(1)	30(1)	22(1)	24(1)	8(1)	-5(1)	-6(1)	C(72)	77(4)	127(5)	60(3)	35(3)	27(3)	44(4)
O(2)	31(1)	56(1)	24(1)	16(1)	-1(1)	-9(1)	C(73)	79(8)	170(10)	82(8)	38(8)	35(6)	-6(8)
O(3)	27(1)	27(1)	34(1)	11(1)	2(1)	-2(1)	O(4)	320(10)	290(10)	510(20)	-100(10)	100(10)	-20(10)
C(1)	25(2)	18(1)	22(2)	2(1)	1(1)	-1(1)	-----						
C(2)	29(2)	27(2)	24(2)	8(1)	2(1)	-1(1)	The anisotropic displacement factor exponent takes the form						
C(3)	35(2)	33(2)	38(2)	21(2)	0(2)	-4(1)	2 pi^2 [h^2a*^2U(11) +...+ 2hka*b*U(12)]						
C(4)	30(2)	30(2)	37(2)	15(2)	4(2)	-3(1)	-----						
C(5)	27(2)	25(2)	25(2)	4(1)	2(1)	-2(1)	atom						
C(6)	22(2)	18(1)	19(2)	4(1)	3(1)	2(1)	x						
C(7)	22(2)	18(1)	18(2)	-1(1)	1(1)	2(1)	y						
C(8)	15(2)	27(2)	23(2)	3(1)	-1(1)	1(1)	z						
C(9)	18(2)	21(2)	22(2)	3(1)	3(1)	-1(1)	U(eq)						
C(10)	21(2)	21(1)	23(2)	8(1)	3(1)	2(1)	H(3)	10209	5468	2049	41		
C(11)	17(2)	28(2)	22(2)	15(1)	-1(1)	3(1)	H(8)	3569	285	1064	27		
C(12)	18(2)	26(2)	23(2)	11(1)	-3(1)	3(1)	H(13)	10732	565	2854	28		
C(13)	22(2)	25(2)	24(2)	9(1)	1(1)	1(1)	H(16A)	6251	4428	2341	57		
C(14)	22(2)	25(2)	26(2)	13(1)	1(1)	1(1)	H(16B)	6697	4702	3248	57		
C(15)	19(2)	26(2)	24(2)	13(1)	1(1)	6(2)	H(16C)	5766	3924	2887	57		
C(16)	38(2)	34(2)	46(2)	15(2)	13(2)	-9(1)	H(17A)	6881	2583	3364	48		
C(17)	36(2)	29(2)	28(2)	7(1)	2(1)	-2(1)	H(17B)	7843	3261	3903	48		
C(18)	27(2)	37(2)	41(2)	15(2)	8(2)	-2(1)	H(17C)	8160	2449	3289	48		
C(19)	41(2)	44(2)	28(2)	10(2)	9(2)	-9(2)	H(18A)	9241	1885	1513	51		
C(20)	30(2)	78(3)	35(2)	25(2)	5(2)	-4(2)	H(18B)	8740	920	1328	51		
C(21)	30(2)	39(2)	52(3)	26(2)	19(2)	7(2)	H(18C)	8789	1543	2172	51		
C(22)	29(2)	45(2)	72(3)	20(2)	19(2)	6(2)	H(19A)	6434	2030	137	56		
C(23)	30(2)	53(2)	36(2)	25(2)	6(2)	0(2)	H(19B)	7025	1161	-14.0000	56		
C(24)	42(2)	48(2)	39(2)	17(2)	-5(2)	0(2)	H(19C)	7756	2048	175	56		
C(25)	44(2)	32(2)	37(2)	3(2)	10(2)	-1(2)	H(20A)	5084	-763.9999	4182	70		
C(26)	32(2)	42(2)	52(2)	20(2)	-2(2)	2(2)	H(20B)	4149	-983	3430	70		
C(27)	50(2)	31(2)	36(2)	4(2)	-2(2)	-3(2)	H(20C)	4565	-15	3865	70		
C(28)	26(2)	28(2)	34(2)	15(2)	4(1)	-5(1)	H(21A)	6766	-1746	2353	59		
C(29)	37(2)	33(2)	41(2)	19(2)	1(2)	-5(2)	H(21B)	5532	-2080	2408	59		
C(30)	42(2)	39(2)	67(3)	30(2)	7(2)	8(2)	H(21C)	6515	-1980	3118	59		
C(31)	40(2)	59(2)	67(3)	40(2)	-11(2)	-1(2)	H(22A)	6868	1753	4390	70		
C(32)	51(2)	52(2)	40(2)	20(2)	-16(2)	-3(2)	H(22B)	7343	1773	5261	70		
C(33)	43(2)	34(2)	34(2)	14(2)	1(2)	-3(2)	H(23A)	7240	-250	5298	56		
C(34)	27(2)	55(2)	56(2)	39(2)	-5(2)	1(2)	H(23B)	8405	300	5647	56		
C(35)	38(2)	101(3)	79(3)	52(3)	18(2)	1(2)	H(23C)	8359	-582	5001	56		
C(36)	49(3)	124(4)	107(4)	80(4)	23(3)	-1(3)	H(24A)	13365	2723	5428	65		
C(37)	45(3)	107(4)	134(5)	89(4)	-1(3)	-19(3)	H(24B)	12501	2621	5993	65		
C(38)	63(3)	71(3)	123(5)	57(3)	-19(3)	-31(3)	H(24C)	13094	3537	6061	65		
C(39)	50(3)	52(2)	82(3)	35(2)	-4(2)	-16(2)	H(25A)	11083	4392	5858	58		
C(40)	18(2)	26(2)	24(2)	8(1)	4(1)	2(1)	H(25B)	10348	3564	5878	58		
C(41)	25(2)	30(2)	29(2)	10(1)	1(1)	1(1)	H(25C)	10065	3989	5182	58		
C(42)	37(2)	30(2)	44(2)	17(2)	4(2)	5(2)	H(26A)	14303	4179	4139	60		
C(43)	39(2)	49(2)	41(2)	30(2)	4(2)	13(2)	H(26B)	14043	4864	3662	60		
C(44)	36(2)	50(2)	21(2)	9(2)	0(2)	11(2)	H(26C)	13684	3878	3265	60		
C(45)	27(2)	30(2)	24(2)	4(1)	1(1)	3(1)	H(27A)	11792	5479	5087	62		
C(46)	21(2)	30(2)	24(2)	13(1)	-4(1)	1(1)	H(27B)	12660	5929	4699	62		
C(47)	29(2)	26(2)	25(2)	9(1)	1(1)	-6(2)	H(27C)	13102	5409	5299	62		
C(48)	37(2)	28(2)	50(2)	12(2)	-2(2)	-2(2)	H(29)	8135	6092	2474	43		
C(49)	22(2)	43(2)	71(3)	29(2)	3(2)	7(2)	H(30)	6616	6460	1728	56		
C(50)	21(2)	48(2)	63(2)	25(2)	7(2)	2(2)	H(31)	5769	5509	579	64		
C(51)	22(2)	31(2)	52(2)	15(2)	6(2)	4(1)	H(32)	6417	4170	200	59		
C(52)	13(2)	26(2)	27(2)	9(1)	3(1)	-1(1)	H(33)	7930	3788	944	44		
C(53)	23(2)	30(2)	27(2)	10(1)	0(1)	-1(1)	H(36)	14341	5248	1861	100		
C(54)	25(2)	37(2)	28(2)	5(2)	-3(1)	-3(1)	H(37)	14916	6560	2699	104		
C(55)	27(2)	25(2)	41(2)	1(2)	7(2)	-1(1)							
C(56)	31(2)	27(2)	41(2)	15(2)	7(2)	-1(1)							
C(57)	24(2)	33(2)	28(2)	13(2)	2(1)	-2(1)							

H (38)	13784	7235	3537	101
H (39)	12047	6552	3591	72
H (41)	5016	2646	1393	33
H (42)	4225	3404	560	43
H (43)	3314	2692	-662	48
H (44)	3182	1213	-1056	43
H (45)	3935	444	-223	34
H (47)	4337	-1815	1339	32
H (48)	3010	-2813	1478	46
H (49)	1535	-2372	2121	52
H (50)	1359	-932	2610	50
H (51)	2658	76	2454	41
H (53)	9007	-238	2011	32
H (54)	8822	-1659.0001	1329	38
H (55)	8996	-2722	1973	39
H (56)	9326	-2350	3316	39
H (57)	9477	-927	4010	33
H (59)	11338	2020	2423	37
H (60)	12937	2255	1919	46
H (61)	14693	2196	2592	47
H (62)	14843	1907	3791	46
H (63)	13252	1668	4303	37
H (71)	1469	482	1016	105
H (72)	662	-876	751	100
H (73A)	432	2010	91	160
H (73B)	1685	1714	218	160
H (73C)	989	1918	917	160

4) Macrocyclode bromure de pyridinium pyridinium II-19

Table 1. Crystal data for II-19

Molecular formula	C <sub>22</sub> H <sub>40</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>3</sub> Si <sub>4</sub>
Molecular weight	652.74
Crystal habit/color	less needle
Crystal dimensions (mm)	0.22x0.12x0.12
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pnma
a(Å)	23.444(5)
b(Å)	12.699(5)
c(Å)	10.521(5)
$\alpha$ (°)	90.00
$\beta$ (°)	90.00
$\gamma$ (°)	90.00
V(Å <sup>3</sup> )	3132(2)
Z	4
d(g-cm <sup>-3</sup> )	1.384
F(000)	1344
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	2.765
Absorption corrections	? ; 0.5814 min, 0.7326 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoK $\alpha$
$\lambda$ (Å)	0.71069
Monochromator/graphite	
T (K)	150.0(10)
Scan mode	phi
Maximum $\theta$	27.08
HKL ranges	-29 29 ; -16 16 ; -13 13
Reflections measured	6591
Unique data	3592
Rint	0.0249
Reflections used	2757
Criterion	I > 2 $\sigma$ I
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	140
Reflections / parameter	19
wR2	0.1388

R1 0.0455  
Weights a, b 0.0705 ; 2.5812  
GoF 1.082  
difference peak / hole (e Å<sup>-3</sup>) 0.925(0.086) / -0.601(0.086)

Note: THF desordonne sur un miroir traite avec SQUEEZE

TABLE 2. Atomic Coordinates (A x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x 10<sup>-3</sup>) for II-19

atom	x	y	z	U(eq)
Si(1)	-584(1)	-1270(1)	-1959(1)	37(1)
Si(4)	-2686(1)	-1271(1)	-4515(1)	36(1)
O(1)	-738(1)	-2500	-2259(3)	33(1)
O(2)	-2484(1)	-2500	-4447(3)	35(1)
N(1)	-1605(1)	-951(2)	-3348(3)	32(1)
C(1)	-1090(2)	-536(3)	-3057(3)	36(1)
C(2)	-964(2)	422(3)	-3615(4)	54(1)
C(3)	-1347(2)	901(4)	-4409(5)	68(1)
C(4)	-1867(2)	445(3)	-4665(4)	51(1)
C(5)	-2003(2)	-530(3)	-4125(3)	35(1)
C(6)	149(2)	-950(4)	-2474(5)	68(1)
C(7)	-724(2)	-896(4)	-292(4)	58(1)
C(8)	-3243(2)	-969(4)	-3342(4)	57(1)
C(9)	-2896(2)	-906(4)	-6143(4)	59(1)
Br(1)	-2159(1)	-2500	-1158(1)	37(1)
Br(2)	-639(1)	-7500	-930(1)	64(1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

TABLE 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for II-19

Si(1)-O(1)	1.634(2)	Si(1)-C(7)	1.846(4)
Si(1)-C(6)	1.848(4)	Si(1)-C(1)	1.901(4)
Si(4)-O(2)	1.632(2)	Si(4)-C(8)	1.837(4)
Si(4)-C(9)	1.842(4)	Si(4)-C(5)	1.901(4)
O(1)-Si(1)#8	1.634(2)	O(2)-Si(4)#8	1.632(2)
N(1)-C(5)	1.351(4)	N(1)-C(1)	1.353(4)
N(1)-H(1N)	.82(4)	C(1)-C(2)	1.382(5)
C(2)-C(3)	1.368(6)	C(2)-H(2)	0.9500
C(3)-C(4)	1.376(6)	C(3)-H(3)	0.9500
C(4)-C(5)	1.398(5)	C(4)-H(4)	0.9500
C(6)-H(6A)	0.9800	C(6)-H(6B)	0.9800
C(6)-H(6C)	0.9800	C(7)-H(7A)	0.9800
C(7)-H(7B)	0.9800	C(7)-H(7C)	0.9800
C(8)-H(8A)	0.9800	C(8)-H(8B)	0.9800
C(8)-H(8C)	0.9800	C(9)-H(9A)	0.9800
C(9)-H(9B)	0.9800	C(9)-H(9C)	0.9800
O(1)-Si(1)-C(7)	113.0(2)	O(1)-Si(1)-C(6)	111.0(2)
C(7)-Si(1)-C(6)	112.8(2)	O(1)-Si(1)-C(1)	102.3(2)
C(7)-Si(1)-C(1)	109.9(2)	C(6)-Si(1)-C(1)	107.1(2)
O(2)-Si(4)-C(8)	112.1(2)	O(2)-Si(4)-C(9)	111.0(2)
C(8)-Si(4)-C(9)	112.5(2)	O(2)-Si(4)-C(5)	102.7(2)
C(8)-Si(4)-C(5)	110.5(2)	C(9)-Si(4)-C(5)	107.5(2)
Si(1)-O(1)-Si(1)#8	145.9(2)	Si(4)-O(2)-Si(4)#8	145.9(2)
C(5)-N(1)-C(1)	126.7(3)	C(5)-N(1)-H(1N)	113(3)
C(1)-N(1)-H(1N)	120(3)	N(1)-C(1)-C(2)	116.0(3)
N(1)-C(1)-Si(1)	120.2(3)	C(2)-C(1)-Si(1)	123.8(3)
C(3)-C(2)-C(1)	120.7(4)	C(3)-C(2)-H(2)	119.7
C(1)-C(2)-H(2)	119.7	C(2)-C(3)-C(4)	120.8(4)
C(2)-C(3)-H(3)	119.6	C(4)-C(3)-H(3)	120.1
C(3)-C(4)-C(5)	119.7(4)	C(3)-C(4)-H(4)	120.1
C(5)-C(4)-H(4)	120.1	N(1)-C(5)-C(4)	116.0(4)
N(1)-C(5)-Si(4)	121.0(3)	C(4)-C(5)-Si(4)	122.9(3)
Si(1)-C(6)-H(6A)	109.5	Si(1)-C(6)-H(6B)	109.5
H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5	Si(1)-C(6)-H(6C)	109.5
H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5	H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5
Si(1)-C(7)-H(7A)	109.5	Si(1)-C(7)-H(7B)	109.5
H(7A)-C(7)-H(7B)	109.5	Si(1)-C(7)-H(7C)	109.5
H(7A)-C(7)-H(7C)	109.5	H(7B)-C(7)-H(7C)	109.5
Si(4)-C(8)-H(8A)	109.5	Si(4)-C(8)-H(8B)	109.5
H(8A)-C(8)-H(8B)	109.5	Si(4)-C(8)-H(8C)	109.5



H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5	H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5
Si(4)-C(9)-H(9A)	109.5	Si(4)-C(9)-H(9B)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5	Si(4)-C(9)-H(9C)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5	H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5

Estimated standard deviations are given in the parentheses.

Symmetry operators :  
1: x, y, z  
2: -x+1/2, -y, z+1/2  
3: x+1/2, -y+1/2, -z+1/2  
4: -x, y+1/2, -z  
5: -x, -y, -z  
6: x-1/2, y, -z-1/2  
7: -x-1/2, y-1/2, z-1/2  
8: x, -y-1/2, z

TABLE 4. Anisotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for **II-19**

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Si(1)	26(1)	40(1)	47(1)	-3(1)	-7(1)	-5(1)
Si(4)	29(1)	42(1)	37(1)	4(1)	-7(1)	6(1)
O(1)	21(2)	34(2)	43(2)	0	-3(1)	0
O(2)	32(2)	38(2)	34(2)	0	-6(1)	0
N(1)	30(2)	28(1)	37(2)	4(1)	-1(1)	0(1)
C(1)	31(2)	34(2)	43(2)	-5(2)	1(2)	-3(2)
C(2)	53(3)	43(2)	65(3)	9(2)	-6(2)	-16(2)
C(3)	80(4)	41(2)	82(3)	25(2)	-9(3)	-15(2)
C(4)	60(3)	39(2)	54(2)	13(2)	-10(2)	5(2)
C(5)	38(2)	34(2)	32(2)	1(1)	0(1)	4(2)
C(6)	28(2)	70(3)	106(4)	7(3)	-3(2)	-17(2)
C(7)	58(3)	70(3)	48(2)	-15(2)	-17(2)	9(2)
C(8)	33(2)	74(3)	63(3)	-5(2)	1(2)	16(2)
C(9)	55(3)	68(3)	54(2)	21(2)	-22(2)	-2(2)
Br(1)	33(1)	41(1)	38(1)	0	5(1)	0
Br(2)	46(1)	64(1)	81(1)	0	-12(1)	0

The anisotropic displacement factor exponent takes the form  
2 pi\*2 [h\*2a\*\*2U(11) +...+ 2hka\*b\*U(12)]

TABLE 5. Hydrogen Coordinates (A x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for **II-19**

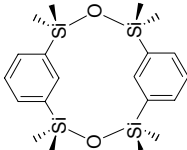
atom	x	y	z	U(eq)
H(1N)	-1720(20)	-1480(30)	-2980(40)	38
H(2)	-609	751	-3445	64
H(3)	-1252	1557	-4789	81
H(4)	-2131	790	-5207	61
H(6A)	423	-1301	-1913	102
H(6B)	207	-187	-2434	102
H(6C)	206	-1194	-3349	102
H(7A)	-1104	-1144	-42	88
H(7B)	-707	-128	-209	88
H(7C)	-436	-1217	260	98
H(8A)	-3611	-1230	-3650	95
H(8B)	-3264	-205	-3218	85
H(8C)	-3150	-1310	-2533	85
H(9A)	-2593	-1111	-6736.9995	89
H(9B)	-2955	-143	-6190	89
H(9C)	-3250	-1269	-6369	89

5) Meta cyclophane **II-12**

Table 1. Crystal data for **II-12**

Molecular formula C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>  
Molecular weight 416.82  
Crystal habit colorless plate  
Crystal dimensions (mm) 0.20x0.20x0.10  
Crystal system Triclinic

Space group P-1  
a(Å) 7.617(5)  
b(Å) 8.567(5)  
c(Å) 10.404(5)



$\alpha$  (°) 100.590(5)  
 $\beta$  (°) 106.340(5)  
 $\gamma$  (°) 106.110(5)  
 $V(\text{\AA}^3)$  600.1(6)  
 $z$  1  
 $d(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$  1.153  
 $F(000)$  224  
 $\mu(\text{cm}^{-1})$  0.259  
Absorption corrections multiple scans ; 0.9500 min, 0.9746 max  
Diffractometer KappaCCD  
X-ray source MoK $\alpha$   
 $\lambda(\text{\AA})$  0.71069  
Monochromator graphite  
T (K) 150.0(10)  
Scan mode phi and omega scans  
Maximum  $\theta$  30.01  
HKL ranges -10 10 ; -11 11 ; -14 13  
Reflections measured 4853  
Unique data 3476  
Rint 0.0268  
Reflections used 3021  
Criterion >2sigma(I)  
Refinement type Fsqd  
Hydrogen atoms mixed  
Parameters refined 122  
Reflections / parameter 24  
wR2 0.0969  
R1 0.0325  
Weights a, b 0.0368 ; 0.1553  
GoF 1.033  
difference peak / hole (e Å<sup>-3</sup>) 0.364(0.047) / -0.301(0.047)

TABLE 2. Atomic Coordinates (A x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for **II-12**

atom	x	y	z	U(eq)
Si(1)	6211(1)	1421(1)	8375(1)	22(1)
Si(2)	5967(1)	-2217(1)	7129(1)	23(1)
O(1)	6273(1)	-495(1)	8291(1)	30(1)
C(1)	5505(2)	2053(1)	5686(1)	21(1)
C(2)	6900(2)	2102(1)	6917(1)	21(1)
C(3)	8844(2)	2586(2)	6989(1)	29(1)
C(4)	9359(2)	2982(2)	5879(2)	34(1)
C(5)	7941(2)	2920(2)	4676(1)	29(1)
C(6)	5667(2)	2449(1)	4545(1)	22(1)
C(7)	8031(2)	2840(2)	10084(1)	35(1)
C(8)	3724(2)	1399(2)	8238(2)	31(1)
C(9)	8283(2)	-2090(2)	6832(2)	42(1)
C(10)	5202(2)	-4021(2)	7839(2)	35(1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

TABLE 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for **II-12**

Si(1)-O(1)	1.642(1)	Si(1)-C(8)	1.854(2)
Si(1)-C(7)	1.856(2)	Si(1)-C(2)	1.876(1)
Si(2)-O(1)	1.639(1)	Si(2)-C(9)	1.852(2)
Si(2)-C(10)	1.854(2)	Si(2)-C(6)#2	1.874(1)
C(1)-C(2)	1.400(2)	C(1)-C(6)	1.402(2)
C(1)-C(1)#2	3.323(3)	C(2)-C(3)	1.399(2)
C(2)-C(6)	3.676(2)	C(3)-C(4)	1.389(2)
C(4)-C(5)	1.385(2)	C(5)-C(6)	1.404(2)
C(6)-Si(2)#2	1.874(1)		
O(1)-Si(1)-C(8)	109.08(6)	O(1)-Si(1)-C(7)	107.24(6)
C(8)-Si(1)-C(7)	110.68(7)	O(1)-Si(1)-C(2)	108.67(5)
C(8)-Si(1)-C(2)	111.18(6)	C(7)-Si(1)-C(2)	109.88(7)

O(1)-Si(2)-C(9)	110.28(7)	O(1)-Si(2)-C(10)	107.06(7)
C(9)-Si(2)-C(10)	109.92(7)	O(1)-Si(2)-C(6)#2	108.90(6)
C(9)-Si(2)-C(6)#2	109.88(7)	C(10)-Si(2)-C(6)#2	110.76(7)
Si(2)-O(1)-Si(1)	139.61(6)	C(2)-C(1)-C(6)	123.3(1)
C(2)-C(1)-C(1)#2	92.51(8)	C(6)-C(1)-C(1)#2	91.81(8)
C(3)-C(2)-C(1)	117.1(1)	C(3)-C(2)-Si(1)	120.5(1)
C(1)-C(2)-Si(1)	122.2(1)	C(3)-C(2)-C(6)#2	116.09(8)
C(1)-C(2)-C(6)#2	77.82(7)	Si(1)-C(2)-C(6)#2	74.66(5)
C(4)-C(3)-C(2)	121.2(1)	C(5)-C(4)-C(3)	120.2(1)
C(5)-C(3)-C(2)	121.2(1)	C(1)-C(6)-C(5)	117.0(1)
C(1)-C(6)-Si(2)#2	121.8(1)	C(5)-C(6)-Si(2)#2	121.1(1)

-----  
Estimated standard deviations are given in the parenthesis.  
Symmetry operators ::  
1: x, y, z  
2: -x, -y, -z

TABLE 4. Anisotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>-3</sup>) for **II-12**

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Si(1)	26(1)	21(1)	17(1)	7(1)	6(1)	8(1)
Si(2)	31(1)	26(1)	21(1)	12(1)	13(1)	16(1)
O(1)	46(1)	26(1)	22(1)	10(1)	11(1)	16(1)
C(1)	24(1)	20(1)	22(1)	7(1)	10(1)	9(1)
C(2)	24(1)	19(1)	21(1)	6(1)	8(1)	8(1)
C(3)	23(1)	34(1)	27(1)	10(1)	6(1)	7(1)
C(4)	23(1)	42(1)	35(1)	13(1)	13(1)	6(1)
C(5)	30(1)	32(1)	29(1)	12(1)	15(1)	9(1)
C(6)	28(1)	19(1)	22(1)	8(1)	12(1)	10(1)
C(7)	38(1)	35(1)	22(1)	5(1)	5(1)	7(1)
C(8)	31(1)	35(1)	32(1)	16(1)	16(1)	13(1)
C(9)	35(1)	67(1)	39(1)	27(1)	18(1)	30(1)
C(10)	59(1)	28(1)	32(1)	16(1)	23(1)	23(1)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form  
2 pi\*2 [h\*2a\*\*2U(11) +...+ 2bka\*b\*U(12)]

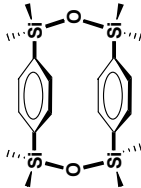
TABLE 5. Hydrogen Coordinates (A x 10<sup>-4</sup>) and equivalent isotropic displacement Parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>-3</sup>) for **II-12**

atom	x	y	z	U(eq)
H(1)	4178	1736	5621	25
H(3)	9831	2644	7813	35
H(4)	10686	3297	5945	40
H(5)	8312	3201	3925	35
H(7A)	7706	2438	10840	52
H(7B)	8014	3995	10178	52
H(7C)	9335	2837	10136	46
H(8A)	2780	616	7342	46
H(8B)	3680	2541	8294	46
H(8C)	3397	1027	9004	46
H(9A)	8639	-1175	6407	62
H(9B)	8115	-3168	6205	62
H(9C)	9319	-1861	7726	62
H(10A)	6177	-3825	8754	53
H(10B)	5087	-5068	7199	53
H(10C)	3935	-4123	7939	53

6) Para cyclophane **II-13**

Table 1. Crystal data for **II-13**

Molecular formula C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>  
Molecular weight 416.82  
Crystal habit colorless cube  
Crystal dimensions (mm) 0.20x0.20x0.20  
Crystal system triclinic  
Space group P-1  
a(Å) 8.7122(2)  
b(Å) 12.4992(2)



c(Å)	12.9229(3)
$\alpha(^{\circ})$	63.9270(10)
$\beta(^{\circ})$	71.7420(10)
$\gamma(^{\circ})$	73.1410(10)
V(Å <sup>3</sup> )	1181.11(4)
Z	2
d(g-cm <sup>-3</sup> )	1.172
F000	448
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	0.263
Absorption corrections	? ; 0.9492 min, 0.9492 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoK $\alpha$
$\lambda$ (Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(10)
Scan mode	$\phi$
Maximum $\theta$	27.46
HKL ranges	-10 11 ; -15 16 ; -16 16
Reflections measured	7700
Unique data	5298
Rint	0.0188
Reflections used	4730
Criterion	>2sigma(I)
Refinement type	Full
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	243
Reflections / parameter	19
WR2	0.0990
R1	0.0317
Weights a, b	0.0528 ; 0.3568
GoF	1.034
difference peak / hole (e Å <sup>-3</sup> )	.411(.047) / -.324(.047)

TABLE 2. Atomic Coordinates (A x 10<sup>-4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>-3</sup>) for **II-13**

atom	x	y	z	U(eq)
Si(1)	5919(1)	11166(1)	1803(1)	21(1)
Si(2)	12480(1)	7644(1)	2891(1)	20(1)
Si(3)	1794(1)	7644(1)	2813(1)	18(1)
Si(4)	315(1)	6356(1)	1822(1)	19(1)
O(1)	6988(1)	11852(1)	2080(1)	30(1)
O(2)	884(1)	7355(1)	2056(1)	29(1)
C(1)	4955(2)	10047(1)	3228(1)	20(1)
C(2)	3495(2)	10433(1)	3920(1)	26(1)
C(3)	2839(2)	9657(1)	5034(1)	26(1)
C(4)	3598(2)	8452(1)	5525(1)	21(1)
C(5)	5026(2)	8052(1)	4823(1)	25(1)
C(6)	5685(2)	8830(1)	3702(1)	25(1)
C(7)	7361(2)	10401(1)	831(1)	31(1)
C(8)	4279(2)	12301(1)	1066(1)	36(1)
C(9)	6005(2)	14046(1)	2486(1)	32(1)
C(10)	9413(2)	12490(1)	2598(1)	31(1)
C(11)	1300(2)	6586(1)	4394(1)	19(1)
C(12)	2458(2)	5647(1)	4957(1)	25(1)
C(13)	2003(2)	4795(1)	6094(1)	24(1)
C(14)	371(2)	4851(1)	6718(1)	19(1)
C(15)	-774(2)	5816(1)	6159(1)	25(1)
C(16)	-326(2)	6660(1)	5032(1)	25(1)
C(17)	979(2)	9236(1)	2659(1)	31(1)
C(18)	4045(2)	7433(1)	2228(1)	30(1)
C(19)	2060(2)	5691(1)	895(1)	34(1)
C(20)	-1380(2)	7147(1)	1027(1)	30(1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

TABLE 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for **II-13**

Si(1)-O(1)	1.634(1)	Si(1)-C(7)	1.855(1)
Si(1)-C(8)	1.857(2)	Si(1)-C(1)	1.871(1)
Si(2)-C(9)	1.636(1)	Si(2)-C(10)	1.849(1)
Si(3)-O(2)	1.857(1)	Si(2)-C(4)#2	1.873(1)
Si(3)-C(18)	1.853(1)	Si(3)-C(17)	1.851(1)
Si(4)-O(2)	1.637(1)	Si(3)-C(11)	1.874(1)
Si(4)-C(19)	1.854(2)	Si(4)-C(20)	1.851(1)
C(1)-C(6)	1.399(2)	Si(4)-C(14)#2	1.873(1)
C(2)-C(3)	1.385(2)	C(1)-C(2)	1.400(2)
C(4)-C(5)	1.397(2)	C(3)-C(4)	1.398(2)
C(5)-C(6)	1.392(2)	C(4)-Si(2)#2	1.873(1)
C(11)-C(16)	1.398(2)	C(11)-C(12)	1.396(2)
C(12)-C(13)	1.396(2)	C(12)-C(13)	1.398(2)
C(13)-C(14)	1.396(2)	C(14)-C(15)	1.400(2)
C(14)-Si(4)#2	1.873(1)	C(15)-C(16)	1.384(2)

O(1)-Si(1)-C(7)	107.16(6)	O(1)-Si(1)-C(8)	109.25(7)
C(7)-Si(1)-C(8)	111.03(7)	O(1)-Si(1)-C(1)	108.92(5)
O(1)-Si(1)-C(1)	111.18(6)	C(8)-Si(1)-C(1)	109.25(6)
C(10)-Si(2)-C(9)	107.20(6)	O(1)-Si(2)-C(9)	109.52(6)
C(10)-Si(2)-C(4)#2	110.67(7)	O(1)-Si(2)-C(4)#2	107.95(5)
O(2)-Si(3)-C(18)	111.29(6)	C(9)-Si(2)-C(4)#2	110.12(6)
O(2)-Si(3)-C(17)	107.32(6)	O(2)-Si(3)-C(18)	110.16(6)
C(17)-Si(3)-C(11)	110.01(7)	O(2)-Si(3)-C(11)	108.29(5)
O(2)-Si(4)-C(20)	110.79(6)	C(18)-Si(3)-C(11)	110.22(6)
C(20)-Si(4)-C(19)	107.89(6)	O(2)-Si(4)-C(19)	109.73(7)
C(20)-Si(4)-C(14)#2	109.13(7)	O(2)-Si(4)-C(14)#2	108.46(5)
Si(1)-O(1)-Si(2)	111.17(6)	C(19)-Si(4)-C(14)#2	110.42(6)
C(6)-C(1)-C(2)	150.23(7)	Si(4)-O(2)-Si(3)	148.71(7)
C(2)-C(1)-Si(1)	116.7(1)	C(6)-C(1)-Si(1)	123.2(1)
C(2)-C(3)-C(4)	120.0(1)	C(3)-C(2)-C(1)	121.5(1)
C(5)-C(4)-Si(2)#2	121.8(1)	C(5)-C(4)-C(3)	116.8(1)
C(6)-C(5)-C(4)	123.6(1)	C(3)-C(4)-Si(2)#2	119.3(1)
C(12)-C(11)-C(16)	121.4(1)	C(5)-C(6)-C(1)	121.7(1)
C(16)-C(11)-Si(3)	117.0(1)	C(12)-C(11)-Si(3)	123.3(1)
C(13)-C(13)-C(12)	119.5(1)	C(11)-C(12)-C(13)	121.5(1)
C(13)-C(14)-Si(4)#2	121.4(1)	C(13)-C(14)-C(15)	116.7(1)
C(16)-C(15)-C(14)	122.6(1)	C(15)-C(14)-Si(4)#2	120.6(1)
	121.9(1)	C(15)-C(16)-C(11)	121.4(1)

-----  
 Estimated standard deviations are given in the parenthesis.

Symmetry operators :  
 1: x, y, z  
 2: -x, -y, -z

TABLE 4. Anisotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>-3</sup>) for **II-13**

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Si(1)	25(1)	23(1)	16(1)	-7(1)	-5(1)	-7(1)
Si(2)	22(1)	22(1)	18(1)	-8(1)	-3(1)	-8(1)
Si(3)	20(1)	19(1)	17(1)	-6(1)	-4(1)	-7(1)
Si(4)	22(1)	22(1)	16(1)	-5(1)	-5(1)	-7(1)
O(1)	40(1)	37(1)	20(1)	-11(1)	-1(1)	-22(1)
O(2)	41(1)	29(1)	20(1)	-3(1)	-11(1)	-19(1)
C(1)	24(1)	23(1)	17(1)	-8(1)	-6(1)	-8(1)
C(2)	27(1)	24(1)	24(1)	-11(1)	-2(1)	-3(1)
C(3)	24(1)	29(1)	23(1)	-9(1)	-5(1)	-9(1)
C(4)	24(1)	24(1)	19(1)	-9(1)	-4(1)	-4(1)
C(5)	28(1)	27(1)	22(1)	-11(1)	-4(1)	-4(1)
C(6)	25(1)	27(1)	21(1)	-11(1)	-3(1)	-8(1)
C(7)	40(1)	31(1)	21(1)	-3(1)	-10(1)	-4(1)
C(8)	37(1)	35(1)	27(1)	-7(1)	-5(1)	-4(1)
C(9)	32(1)	33(1)	37(1)	-7(1)	-3(1)	-10(1)
C(10)	25(1)	22(1)	17(1)	-6(1)	-5(1)	-8(1)
C(11)	22(1)	22(1)	21(1)	-7(1)	-3(1)	-6(1)
C(12)	19(1)	29(1)	21(1)	-6(1)	-7(1)	-4(1)
C(13)	22(1)	26(1)	22(1)	-7(1)	-5(1)	-8(1)
C(14)	23(1)	22(1)	17(1)	-7(1)	-5(1)	-8(1)
C(15)	20(1)	30(1)	21(1)	-6(1)	-3(1)	-6(1)
C(16)	21(1)	27(1)	22(1)	-5(1)	-6(1)	-3(1)
C(17)	39(1)	24(1)	27(1)	-10(1)	-4(1)	-4(1)
C(18)	23(1)	35(1)	24(1)	-7(1)	-2(1)	-7(1)
C(19)	36(1)	33(1)	23(1)	-6(1)	0(1)	-4(1)

C(20)	31(1)	33(1)	27(1)	-5(1)	-13(1)	-9(1)
-------	-------	-------	-------	-------	--------	-------

-----  
 The anisotropic displacement factor exponent takes the form  
 2 πi^2 [h^-2a^\*2U(11) + ... + 2hka^\*b^\*U(12)]

TABLE 5. Hydrogen Coordinates (Å x 10<sup>-4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>-3</sup>) for **II-13**

atom	x	y	z	U(eq)
H(2)	2942	11246	3617	31
H(3)	1845	9952	5475	21
H(5)	5859	7232	5116	30
H(6)	6857	8527	3248	29
H(7A)	7894	11001	111	46
H(7B)	6753	10005	620	46
H(7C)	8196	9794	1246	46
H(8A)	3541	12697	1594	54
H(8B)	3655	11896	879	54
H(8C)	4778	12910	337	54
H(9A)	6394	14514	1647	48
H(9B)	6153	14428	2958	48
H(9C)	4838	14023	2639	48
H(10A)	10022	11658	2810	46
H(10B)	9886	12862	3071	46
H(10C)	9804	12957	1759	46
H(12)	3580	5585	4559	30
H(13)	2822	4164	6449	29
H(15)	-1892	5894	6564	30
H(16)	-1141	7303	4886	30
H(17A)	1266	9773	1829	46
H(17B)	1458	9428	3136	46
H(17C)	-219	9350	2931	46
H(18A)	4451	6609	2242	44
H(18B)	4583	7558	2718	44
H(18C)	4292	8019	1415	44
H(19A)	2355	6322	115	52
H(19B)	1742	5049	809	52
H(19C)	3005	5352	1270	52
H(20A)	-2300	7510	1509	45
H(20B)	-1743	6567	876	45
H(20C)	-995	7784	275	45

7) Cage **II-14**Table 1. Crystal data for **II-14**  
 Molecular formula C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>12</sub>Si<sub>24</sub>  
 Molecular weight 2188.46  
 Crystal habit colorless cube  
 Crystal dimensions (mm) 0.20x0.20x0.20  
 Crystal system Monoclinic  
 Space group P21/c

a(Å) 17.0411(3)  
 b(Å) 12.0953(2)  
 c(Å) 16.9900(2)

α(°) 90.00

β(°) 114.0700(10)

γ(°) 90.00

V(Å<sup>3</sup>) 3197.43(9)

Z 1

d(g·cm<sup>-3</sup>) 1.137

F(000) 1176

μ(cm<sup>-1</sup>) 0.283

Absorption corrections ? ; 0.9456 min, 0.9456 max

Diffractionmeter KappaCCD

X-ray source MoKα

λ(Å) 0.71069

Monochromator graphite

T (K) 150.0(10)

Scan mode phi

Maximum  $\theta$  29.98  
 HKL ranges -23 23 ; -16 14 ; -23 23  
 Reflections measured 15394  
 Unique data 9244  
 Rint 0.0212  
 Reflections used 7332  
 Criterion  $I > 2\sigma(I)$   
 Refinement type  $F_{sqd}$   
 Hydrogen atoms mixed  
 Parameters refined 310  
 Reflections / parameter 23  
 $wR_2$  0.1104  
 $R_1$  0.0388  
 Weights a, b 0.0530 ; 0.9174  
 GoF 1.022  
 difference peak / hole (e  $\text{\AA}^{-3}$ ) .668(.053) / -.453(.053)

TABLE 2. Atomic Coordinates ( $A \times 10^{-4}$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $A^2 \times 10^{-3}$ ) for **II-14**

atom	x	y	z	U(eq)
Si(1)	3287(1)	-869(1)	3381(1)	26(1)
Si(2)	2581(1)	-882(1)	4828(1)	24(1)
Si(3)	3258(1)	3708(1)	5392(1)	24(1)
Si(4)	3992(1)	3748(1)	3969(1)	24(1)
Si(5)	819(1)	2350(1)	1412(1)	23(1)
Si(6)	63(1)	2278(1)	2835(1)	24(1)
O(1)	2884(1)	-1234(1)	4065(1)	50(1)
O(2)	3990(1)	3822(1)	4883(1)	30(1)
O(3)	247(1)	2466(1)	1879(1)	47(1)
C(1)	3001(1)	609(1)	3054(1)	23(1)
C(2)	2806(1)	885(1)	2392(1)	23(1)
C(3)	1938(1)	1979(1)	2174(1)	22(1)
C(4)	2506(1)	2813(1)	2641(1)	23(1)
C(5)	3303(1)	2598(1)	3307(1)	23(1)
C(6)	3534(1)	1485(1)	3500(1)	24(1)
C(7)	2181(1)	578(1)	4636(1)	22(1)
C(8)	1373(1)	836(1)	3987(1)	22(1)
C(9)	1094(1)	1926(1)	3768(1)	21(1)
C(10)	1659(1)	2771(1)	4229(1)	23(1)
C(11)	2469(1)	2564(1)	4880(1)	22(1)
C(12)	2709(1)	1456(1)	5071(1)	23(1)
C(13)	2831(1)	-1805(1)	2438(1)	39(1)
C(14)	4470(1)	-1045(2)	3882(1)	47(1)
C(15)	3490(1)	-998(2)	5897(1)	43(1)
C(16)	1720(1)	-1847(1)	4784(1)	39(1)
C(17)	3958(1)	3393(2)	6528(1)	36(1)
C(18)	2665(1)	5027(1)	5300(1)	40(1)
C(19)	5137(1)	3477(2)	4215(1)	41(1)
C(20)	3660(1)	5087(1)	3393(1)	46(1)
C(21)	342(1)	1266(1)	587(1)	40(1)
C(22)	803(1)	3699(1)	890(1)	35(1)
C(23)	-381(1)	3591(1)	3048(1)	38(1)
C(24)	-757(1)	1181(2)	2625(1)	44(1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the  $U_{ij}$  tensor.

TABLE 3. Bond lengths (A) and angles (deg) for **II-14**

Si(1)-O(1)	1.633(1)	Si(1)-C(14)	1.853(2)
Si(1)-C(13)	1.854(2)	Si(1)-C(1)	1.877(1)
Si(2)-O(1)	1.635(1)	Si(2)-C(15)	1.851(2)
Si(2)-C(16)	1.852(2)	Si(2)-C(7)	1.874(1)
Si(3)-O(2)	1.639(1)	Si(3)-C(17)	1.847(2)
Si(3)-C(18)	1.862(2)	Si(3)-C(11)	1.877(1)
Si(4)-O(2)	1.633(1)	Si(4)-C(19)	1.850(2)
Si(4)-C(20)	1.857(2)	Si(4)-C(5)	1.872(1)
Si(5)-O(3)	1.633(1)	Si(5)-C(21)	1.847(2)
Si(5)-C(22)	1.851(2)	Si(5)-C(3)	1.871(1)
Si(6)-O(3)	1.624(1)	Si(6)-C(24)	1.854(2)
Si(6)-C(23)	1.856(2)	Si(6)-C(9)	1.873(1)
C(1)-C(6)	1.399(2)	C(1)-C(2)	1.404(2)

C(2)-C(3)  
 C(4)-C(5)  
 C(7)-C(12)  
 C(8)-C(9)  
 C(10)-C(11)

1.399(2)  
 1.393(2)  
 1.393(2)  
 1.400(2)  
 1.396(2)

C(3)-C(4)  
 C(5)-C(6)  
 C(7)-C(8)  
 C(9)-C(10)  
 C(11)-C(12)

1.400(2)  
 1.403(2)  
 1.403(2)  
 1.404(2)  
 1.400(2)

O(1)-Si(1)-C(14)	109.70(8)	O(1)-Si(1)-C(13)	107.47(8)
C(14)-Si(1)-C(13)	108.75(8)	O(1)-Si(1)-C(1)	109.47(6)
C(14)-Si(1)-C(1)	110.34(8)	C(13)-Si(1)-C(1)	111.05(7)
O(1)-Si(2)-C(15)	110.52(8)	O(1)-Si(2)-C(16)	107.76(8)
C(15)-Si(2)-C(16)	108.93(8)	O(1)-Si(2)-C(7)	108.46(6)
C(15)-Si(2)-C(7)	110.02(7)	C(16)-Si(2)-C(7)	111.13(7)
O(2)-Si(3)-C(17)	106.60(6)	O(2)-Si(3)-C(18)	109.49(7)
C(17)-Si(3)-C(18)	111.21(8)	O(2)-Si(3)-C(11)	108.53(5)
C(17)-Si(3)-C(11)	111.55(7)	C(18)-Si(3)-C(11)	109.36(7)
O(2)-Si(4)-C(20)	107.88(7)	O(2)-Si(4)-C(15)	108.96(7)
C(19)-Si(4)-C(15)	109.9(1)	O(2)-Si(4)-C(5)	109.17(5)
O(3)-Si(5)-C(22)	110.43(7)	O(3)-Si(5)-C(23)	110.45(7)
C(21)-Si(5)-C(22)	108.92(8)	O(3)-Si(5)-C(3)	108.17(7)
C(21)-Si(5)-C(3)	110.29(7)	C(22)-Si(5)-C(3)	107.30(5)
O(3)-Si(6)-C(24)	111.28(7)	O(3)-Si(6)-C(23)	110.75(7)
C(24)-Si(6)-C(23)	109.48(8)	O(3)-Si(6)-C(9)	107.34(7)
C(24)-Si(6)-C(9)	108.38(8)	C(23)-Si(6)-C(9)	109.40(5)
Si(1)-O(1)-Si(2)	111.91(7)	Si(4)-O(2)-Si(3)	110.21(7)
Si(6)-O(3)-Si(5)	148.68(8)	Si(4)-O(2)-Si(3)	147.66(7)
C(6)-C(1)-Si(1)	153.75(8)	C(2)-C(1)-C(2)	117.1(1)
C(3)-C(2)-C(1)	121.9(1)	C(2)-C(1)-Si(1)	120.9(1)
C(2)-C(3)-Si(5)	122.7(1)	C(2)-C(3)-C(4)	117.1(1)
C(5)-C(4)-C(3)	122.8(1)	C(4)-C(3)-Si(5)	119.5(1)
C(4)-C(5)-Si(4)	123.0(1)	C(4)-C(5)-C(6)	117.2(1)
C(1)-C(6)-C(5)	120.9(1)	C(6)-C(5)-Si(4)	121.7(1)
C(12)-C(7)-Si(2)	122.8(1)	C(12)-C(7)-C(8)	117.5(1)
C(9)-C(8)-C(7)	121.0(1)	C(8)-C(7)-Si(2)	121.2(1)
C(8)-C(9)-Si(6)	122.4(1)	C(8)-C(9)-C(10)	117.1(1)
C(10)-C(11)-C(12)	122.6(1)	C(10)-C(11)-Si(6)	120.0(1)
C(10)-C(11)-Si(3)	122.9(1)	C(12)-C(11)-C(12)	117.2(1)
C(7)-C(12)-C(11)	121.6(1)	C(12)-C(11)-Si(3)	120.8(1)
C(7)-C(12)-C(11)	122.8(1)		

TABLE 4. Anisotropic displacement parameters ( $A^2 \times 10^{-3}$ ) for **II-14**

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Si(1)	36(1)	21(1)	29(1)	1(1)	19(1)	3(1)
Si(2)	30(1)	20(1)	27(1)	1(1)	16(1)	2(1)
Si(3)	28(1)	24(1)	25(1)	-6(1)	14(1)	-5(1)
Si(4)	30(1)	23(1)	22(1)	-5(1)	14(1)	-7(1)
Si(5)	25(1)	28(1)	18(1)	0(1)	10(1)	-1(1)
Si(6)	22(1)	32(1)	20(1)	2(1)	11(1)	1(1)
O(1)	93(1)	25(1)	60(1)	11(1)	61(1)	15(1)
O(2)	35(1)	34(1)	26(1)	-10(1)	18(1)	-13(1)
O(3)	24(1)	97(1)	21(1)	11(1)	11(1)	8(1)
C(1)	29(1)	21(1)	22(1)	-1(1)	14(1)	-4(1)
C(2)	28(1)	22(1)	23(1)	-3(1)	14(1)	-2(1)
C(3)	25(1)	23(1)	20(1)	-2(1)	13(1)	-1(1)
C(4)	29(1)	22(1)	23(1)	-2(1)	15(1)	-1(1)
C(5)	27(1)	23(1)	21(1)	-4(1)	14(1)	-4(1)
C(6)	29(1)	26(1)	21(1)	-2(1)	12(1)	-2(1)
C(7)	27(1)	21(1)	23(1)	0(1)	14(1)	1(1)
C(8)	27(1)	22(1)	21(1)	-2(1)	13(1)	-1(1)
C(9)	24(1)	24(1)	19(1)	0(1)	12(1)	0(1)
C(10)	28(1)	20(1)	24(1)	1(1)	15(1)	1(1)
C(11)	25(1)	22(1)	23(1)	-3(1)	14(1)	-3(1)
C(12)	23(1)	25(1)	23(1)	0(1)	11(1)	1(1)
C(13)	41(1)	26(1)	45(1)	-7(1)	18(1)	1(1)
C(14)	47(1)	39(1)	52(1)	1(1)	9(1)	9(1)
C(15)	33(1)	38(1)	46(1)	4(1)	5(1)	5(1)
C(16)	38(1)	28(1)	47(1)	5(1)	13(1)	-4(1)
C(17)	37(1)	48(1)	25(1)	-5(1)	15(1)	-7(1)
C(18)	41(1)	26(1)	56(1)	-12(1)	24(1)	-5(1)
C(19)	34(1)	47(1)	47(1)	-16(1)	23(1)	-9(1)
C(20)	69(1)	27(1)	36(1)	1(1)	16(1)	-5(1)
C(21)	47(1)	32(1)	28(1)	-2(1)	4(1)	-5(1)
C(22)	38(1)	29(1)	39(1)	4(1)	17(1)	3(1)

C(23)	38(1)	35(1)	39(1)	7(1)	14(1)	10(1)
C(24)	32(1)	40(1)	56(1)	-2(1)	14(1)	-5(1)
-----						
The anisotropic displacement factor exponent takes the form						
2 pi^2 [h^2a^*2U(11) +...+ 2hka*b*U(12)]						

TABLE XX. Hydrogen Coordinates (A x 10<sup>-4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for **II-14**

atom	x	y	z	U(eq)
H(2)	1934	305	2078	28
H(4)	2340	3562	2498	28
H(6)	4074	1318	3953	28
H(8)	1002	249	3886	27
H(10)	1482	3518	4091	27
H(12)	3256	1296	5516	27
H(13A)	2971	-2573	2628	59
H(13B)	3075	-1622	2022	59
H(13C)	2205	-1716	2165	59
H(14A)	4716	-583	4400	70
H(14B)	4710	-822	3471	70
H(14C)	4610	-1822	4040	70
H(15A)	3670	-1773.0001	6009	64
H(15B)	3310	-735	6344	64
H(15C)	3972	-549	5906	64
H(16A)	1235	-1791.0001	4219	58
H(16B)	1326	-1654	5236	58
H(16C)	1942	-2605.0002	4873	58
H(17A)	4277	2709	6556	54
H(17B)	3605	3300	6856	54
H(17C)	4364	4002	6774	54
H(18A)	3074	5620	5586	59
H(18B)	2263	4944	5575	59
H(18C)	2346	5213	4690	59
H(19A)	5486	4095	4548	61
H(19B)	5212	3398	3675	61
H(19C)	5317	2794	4551	61
H(20A)	3071	5261	3316	69
H(20B)	3684	5033	2828	69
H(20C)	4048	5672	3731	69
H(21A)	373	552	872	60
H(21B)	660	1222	221	60
H(21C)	-260	1448	232	60
H(22A)	211	3885	504	52
H(22B)	1156	3653	558	52
H(22C)	1035	4272	1333	52
H(23A)	55	4172	3192	57
H(23B)	-547	3486	3532	57
H(23C)	-886	3807	2533	57
H(24A)	-1258	1348	2091	66
H(24B)	-934	1146	3106	66
H(24C)	-514	467	2567	66

8) Macrocyde monoréduit **II-12**<sup>-1</sup>

Table I. Crystal data for **II-12**<sup>-1</sup>  
Molecular formula C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>KO<sub>10</sub>Si<sub>4</sub>  
Molecular weight 864.44  
Crystal habitdark brown plate  
Crystal dimensions(mm) 0.24x0.16x0.12  
Crystal system Triclinic

Space group Pbar1

a(Å) 10.268(5)

b(Å) 10.604(5)

c(Å) 11.829(5)

α(°) 72.950(5)

β(°) 87.140(5)

γ(°) 81.820(5)

V(Å<sup>3</sup>) 1218.8(10)

Z 1

d(g·cm<sup>-3</sup>) 1.178  
F(000) 467  
μ(cm<sup>-1</sup>) 0.256  
Absorption corrections ? ; 0.9411 min, 0.9699 max  
Diffractometer KappaCCD  
X-ray source MoKα  
λ(Å) 0.71069  
Monochromatorgraphite  
T (K) 150.0(10)  
Scan mode phi  
Maximum θ 24.41  
HKL ranges -11 11 ; -12 12 ; -13 13  
Reflections measured 6308  
Unique data 3980  
Rint 0.0286  
Reflections used 3193  
Criterion I > 2σ(I)  
Refinement type Fsqd  
Hydrogen atoms mixed  
Parameters refined 267  
Reflections / parameter 11  
wR2 0.1171  
R1 0.0443  
Weights a, b 0.0548 ; 0.5546  
GoF 1.035  
difference peak / hole (e Å<sup>-3</sup>) 0.298(0.053) / -0.313(0.053)

TABLE 2. Atomic Coordinates (A x 10<sup>-4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for cyclosim

atom	x	y	z	U(eq)
K(1)	0	0	-5000	28(1)
Si(1)	5689(1)	3934(1)	-2251(1)	31(1)
Si(2)	6986(1)	2363(1)	29(1)	32(1)
O(1)	6700(2)	2710(2)	-1399(1)	36(1)
O(2)	583(2)	-2243(2)	-3113(1)	35(1)
O(3)	2533(1)	-1474(2)	-4881(1)	32(1)
O(4)	2055(2)	1094(2)	-6443(1)	36(1)
O(5)	617(2)	1491(2)	-3686(2)	74(1)
C(1)	4127(2)	5640(2)	-1101(2)	27(1)
C(2)	4241(2)	4458(2)	-1421(2)	28(1)
C(3)	3181(2)	3678(2)	-1069(2)	31(1)
C(4)	2117(2)	4094(3)	-442(2)	33(1)
C(5)	2037(2)	5265(2)	-140(2)	32(1)
C(6)	3070(2)	6087(2)	-460(2)	29(1)
C(7)	6619(2)	5359(3)	-2933(2)	43(1)
C(8)	5184(3)	3275(3)	-3432(2)	45(1)
C(9)	5752(3)	1311(3)	873(2)	44(1)
C(10)	8653(3)	1376(3)	305(3)	48(1)
C(11)	1643(2)	-3148(2)	-3355(2)	36(1)
C(12)	2807(2)	-2415(3)	-3755(2)	36(1)
C(13)	3538(2)	-659(2)	-5271(2)	36(1)
C(14)	3226(2)	220(3)	-6495(2)	37(1)
C(15)	1612(2)	1900(3)	-7577(2)	41(1)
C(16)	498(2)	2912(3)	-7419(2)	40(1)
C(17)	-323(4)	2046(4)	-2982(3)	75(1)
C(18)	175(4)	3228(5)	-2841(5)	105(2)
C(19)	1296(3)	3483(3)	-3677(3)	62(1)
C(20)	1757(3)	2149(3)	-3816(3)	65(1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

TABLE 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for cyclosim

K(1)-O(5)#2	2.672(2)	K(1)-O(5)	2.672(2)
K(1)-O(2)	2.759(2)	K(1)-O(2)#2	2.759(2)
K(1)-O(4)#2	2.808(2)	K(1)-O(4)	2.808(2)
K(1)-O(3)#2	2.825(2)	K(1)-O(3)	2.825(2)
Si(1)-O(1)	1.653(2)	Si(1)-C(2)	1.850(2)
Si(1)-C(8)	1.859(3)	Si(1)-C(7)	1.861(3)

Si(2)-O(1)	1.651(2)	Si(2)-C(6)#2	1.852(3)	Si(1)-C(8)-H(8C)	109.5	H(8A)-C(8)-H(8C)	109.5
Si(2)-C(9)	1.864(3)	Si(2)-C(10)#2	1.865(3)	H(9B)-C(8)-H(8C)	109.5	Si(2)-C(9)-H(9A)	109.5
O(2)-C(11)	1.421(3)	O(2)-C(16)#2	1.423(3)	Si(2)-C(9)-H(9B)	109.5	H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5
O(3)-C(13)	1.413(3)	O(3)-C(12)	1.420(3)	Si(2)-C(9)-H(9C)	109.5	Si(2)-C(10)-H(10A)	109.5
O(4)-C(15)	1.420(3)	O(4)-C(14)	1.420(3)	H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5	H(10A)-C(10)-H(10B)	109.5
O(5)-C(17)	1.426(4)	O(5)-C(20)	1.426(4)	Si(2)-C(10)-H(10C)	109.5	H(10A)-C(10)-H(10C)	109.5
C(1)-C(2)	1.399(3)	C(1)-C(2)	1.400(3)	H(10B)-C(10)-H(10C)	109.5	O(2)-C(11)-C(12)	108.4(2)
C(1)-C(1)#2	3.089(4)	C(1)-H(1)	.97(2)	O(2)-C(11)-H(11A)	110.0	C(12)-C(11)-H(11A)	110.0
C(2)-C(3)	1.433(3)	C(2)-C(6)#2	3.509(3)	O(2)-C(11)-H(11B)	110.0	C(12)-C(11)-H(11B)	110.0
C(3)-C(4)	1.383(4)	C(3)-H(3)	1.00(3)	H(11A)-C(11)-H(11B)	108.4	O(3)-C(12)-C(11)	108.9(2)
C(4)-C(5)	1.380(4)	C(4)-H(4)	.94(3)	O(3)-C(12)-H(12A)	109.9	C(11)-C(12)-H(12A)	109.9
C(5)-C(6)	1.435(3)	C(5)-H(5)	.97(3)	O(3)-C(12)-H(12B)	109.9	C(11)-C(12)-H(12B)	109.9
C(6)-Si(2)#2	1.852(3)	C(7)-H(7A)	0.9800	H(12A)-C(12)-H(12B)	108.3	O(3)-C(13)-C(14)	108.8(2)
C(7)-H(7B)	0.9800	C(7)-H(7C)	0.9800	O(3)-C(13)-H(13A)	109.9	C(14)-C(13)-H(13A)	109.9
C(8)-H(8A)	0.9800	C(8)-H(8B)	0.9800	O(3)-C(13)-H(13B)	109.9	C(14)-C(13)-H(13B)	109.9
C(8)-H(8C)	0.9800	C(9)-H(9A)	0.9800	H(13A)-C(13)-H(13B)	108.3	O(4)-C(14)-C(13)	108.3(2)
C(9)-H(9B)	0.9800	C(9)-H(9C)	0.9800	O(4)-C(14)-H(14A)	110.0	C(13)-C(14)-H(14A)	110.0
C(10)-H(10A)	0.9800	C(11)-C(12)	1.500(3)	O(4)-C(14)-H(14B)	110.0	C(13)-C(14)-H(14B)	110.0
C(10)-H(10C)	0.9800	C(11)-H(11A)	0.9900	H(14A)-C(14)-H(14B)	108.4	O(4)-C(15)-C(16)	108.5(2)
C(11)-H(11A)	0.9900	C(12)-H(12A)	0.9900	O(4)-C(15)-H(15A)	110.0	C(16)-C(15)-H(15A)	110.0
C(12)-H(12A)	0.9900	C(12)-H(12B)	0.9900	O(4)-C(15)-H(15B)	110.0	C(16)-C(15)-H(15B)	110.0
C(13)-C(14)	1.496(4)	C(13)-H(13A)	0.9900	H(15A)-C(15)-H(15B)	108.4	O(2)-C(16)#2-C(15)	108.8(2)
C(13)-H(13B)	0.9900	C(14)-H(14A)	1.497(4)	O(2)-C(16)#2-H(16A)	109.9	C(15)-C(16)-H(16A)	109.9
C(14)-H(14B)	0.9900	C(15)-C(16)	0.9900	O(2)-C(16)#2-H(16B)	109.9	C(15)-C(16)-H(16B)	109.9
C(15)-H(15A)	0.9900	C(15)-H(15B)	0.9900	H(16A)-C(16)-H(16B)	108.3	O(5)-C(17)-C(18)	106.7(3)
C(16)-O(2)#2	1.423(3)	C(16)-H(16A)	1.474(5)	O(5)-C(17)-H(17A)	110.4	C(18)-C(17)-H(17A)	110.4
C(16)-H(16B)	0.9900	C(17)-H(17B)	0.9900	O(5)-C(17)-H(17B)	110.4	C(18)-C(17)-H(17B)	110.4
C(17)-C(18)	0.9900	C(17)-H(17A)	1.481(5)	H(17A)-C(17)-H(17B)	108.6	C(17)-C(18)-C(19)	106.6(3)
C(18)-H(18A)	0.9900	C(18)-H(18B)	1.480(5)	C(17)-C(18)-H(18A)	110.4	C(19)-C(18)-H(18A)	110.4
C(19)-C(20)	0.9900	C(19)-H(19A)	0.9900	C(17)-C(18)-H(18B)	110.4	C(19)-C(18)-H(18B)	110.4
C(20)-H(20A)	0.9900	C(20)-H(19B)	0.9900	H(18A)-C(18)-H(18B)	108.6	C(20)-C(19)-C(18)	102.6(3)
		C(20)-H(20B)	0.9900	C(20)-C(19)-H(19A)	111.3	C(18)-C(19)-H(19A)	111.3
				H(19A)-C(19)-H(19B)	109.2	C(18)-C(19)-H(19B)	105.9(3)
				O(5)-C(20)-H(20A)	110.6	O(5)-C(20)-C(19)	110.6
				O(5)-C(20)-H(20B)	110.6	C(19)-C(20)-H(20A)	110.6
				H(20A)-C(20)-H(20B)	108.7	C(19)-C(20)-H(20B)	110.6

Estimated standard deviations are given in the parenthesis.

Symmetry operators ::

2: -x, -y, -z

TABLE 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for cyclosim

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
K(1)	23(1)	28(1)	32(1)	-6(1)	2(1)	-6(1)
Si(1)	23(1)	38(1)	32(1)	-13(1)	1(1)	-2(1)
Si(2)	31(1)	35(1)	35(1)	-11(1)	-1(1)	3(1)
O(1)	26(1)	41(1)	35(1)	-16(1)	-1(1)	5(1)
O(2)	28(1)	33(1)	40(1)	-5(1)	3(1)	-7(1)
O(3)	24(1)	38(1)	31(1)	-4(1)	-2(1)	-6(1)
O(4)	29(1)	37(1)	36(1)	-1(1)	4(1)	-4(1)
O(5)	72(2)	85(2)	94(2)	-64(2)	14(1)	-32(1)
C(1)	19(1)	33(1)	27(1)	-6(1)	-2(1)	-1(1)
C(2)	22(1)	35(1)	27(1)	-9(1)	-3(1)	-1(1)
C(3)	28(1)	31(1)	33(1)	-8(1)	-5(1)	-4(1)
C(4)	24(1)	40(2)	31(1)	-2(1)	-3(1)	-9(1)
C(5)	23(1)	41(2)	29(1)	-7(1)	2(1)	-2(1)
C(6)	24(1)	33(1)	26(1)	-5(1)	-4(1)	1(1)
C(7)	30(1)	52(2)	44(2)	-11(1)	7(1)	-5(1)
C(8)	34(1)	61(2)	44(2)	-26(1)	-1(1)	0(1)
C(9)	47(2)	38(2)	48(2)	-13(1)	-1(1)	-8(1)
C(10)	39(2)	52(2)	50(2)	-18(1)	-6(1)	13(1)
C(11)	35(1)	33(1)	36(1)	-5(1)	-4(1)	-1(1)
C(12)	27(1)	40(2)	36(1)	-3(1)	-4(1)	0(1)
C(13)	23(1)	40(1)	45(2)	-12(1)	2(1)	-7(1)
C(14)	24(1)	43(2)	40(2)	-2(1)	7(1)	-5(1)
C(15)	35(1)	43(2)	36(2)	2(1)	5(1)	-9(1)
C(16)	33(1)	35(1)	42(2)	4(1)	4(1)	-7(1)
C(17)	72(2)	123(3)	69(2)	-50(2)	16(2)	-29(2)
C(18)	52(2)	123(4)	184(5)	-113(4)	22(3)	-14(2)
C(19)	63(2)	53(2)	72(2)	-20(2)	-16(2)	-5(2)

C(20)	51(2)	76(2)	87(3)	-49(2)	4(2)	-14(2)
-----						
The anisotropic displacement factor exponent takes the form						
2 pi^2 [h^2a^*2U(11) + ... + 2hka^*b^*U(12)]						

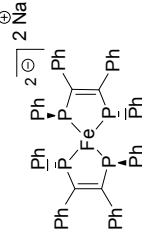
TABLE 5. Hydrogen Coordinates (A x 10^4) and equivalent isotropic displacement parameters (A^2 x 10^3) for cyclosim

atom	x	y	z	U(eq)
H(3)	3230(20)	2830(30)	-1290(20)	37
H(4)	1430(30)	3570(30)	-250(20)	39
H(5)	1280(30)	5560(20)	300(20)	38
H(7A)	6961	5656	-3209	64
H(7B)	6032	6093	-3443	64
H(7C)	7352	5079	-3406.0002	64
H(8A)	5964	3027	-3872	67
H(8B)	4579	3960	-3972	67
H(8C)	4742	2489	-3073	67
H(9A)	4868	1810	721	66
H(9B)	5937	1066	1720	66
H(9C)	5802	502	622	66
H(10A)	8700	612	-9	72
H(10B)	8817	1060	1158	72
H(10C)	9319	1938	-88	72
H(11A)	1391	-3514	-3980	43
H(11B)	1865	-3897	-2634	43
H(12A)	2985	-1949.9999	-3176	43
H(12B)	3596	-3051	-3811	43
H(13A)	4396	-1219	-5270	43
H(13B)	3595	-109	-4733	43
H(14A)	3960	739	-6814	45
H(14B)	3101	-326	-7022	45
H(15A)	1313	1342	-8026.0005	49
H(15B)	2339	2351	-8025	49
H(16A)	775	3416	-6909.0005	48
H(16B)	237	3547	-8195	48
H(17A)	-424	1392	-2201	89
H(17B)	-1189	2301	-3375	89
H(18A)	468	3060	-2019	127
H(18B)	-522	4004	-3026	127
H(19A)	1008	4129	-4441	74
H(19B)	1993	3820	-3343	74
H(20A)	2166	2227	-4606	78
H(20B)	2414	1649	-3204.9998	78
H(1)	4830(20)	6180(20)	-1330(20)	25(6)

9) Complexe dianionique de Fe non-crypté II-34

Table I. Crystal data for II-34

Molecular formula	C84H104FeNa2O8P4
Molecular weight	1467.38
Crystal habit	dark brown block
Crystal dimensions (mm)	0.20x0.16x0.14
Crystal system	'monoclinic'
Space group	'C2/c'
a(Å)	29.6790(10)
b(Å)	14.4080(10)
c(Å)	19.4160(10)
a(°)	90.00
b(°)	111.3630(10)
c(°)	90.00
V(Å3)	7732.1(7)
Z	4



d(g-cm-3)	1.261
F000	3120
m(cm-1)	0.344
Absorption corrections	multiple scans ; 0.9344 min, 0.9534 max
Diffractionmeter	KappaCCD
X-ray source	Moka
l(Å)	0.71069

Monochromator	graphite
T (K)	150.0(10)
Scan mode	'phi and omega scans'
Maximum q	23.82
HKL ranges	-33 33 ; -14 16 ; -22 20
Reflections measured	18037
Independent reflections	5933
Rint	0.0638
Reflections used	4065
Criterion	>2sigma(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	444
Reflections / parameter	9
WR2	0.1396
R1	0.0521
Flack's parameter	not applicable
Weights a, b	10.0639 ; 13.884
GoF	1.011
difference peak / hole (e Å-3)	0.664(0.063) / -0.420(0.063)

TABLE 2. Atomic Coordinates (A x 10^4) and equivalent isotropic displacement parameters (A^2 x 10^3) for II-34

atom	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	0	3343(1)	7500	23(1)
P(1)	567(1)	4173(1)	8329(1)	25(1)
P(2)	625(1)	2514(1)	7524(1)	25(1)
Na(1)	210(1)	3169(1)	5955(1)	35(1)
O(1)	630(1)	4533(2)	5970(1)	33(1)
O(2)	-430(1)	2263(2)	5211(2)	42(1)
O(3)	804(1)	2449(2)	5559(2)	49(1)
O(4)	2447(2)	3126(4)	6526(2)	104(1)
C(1)	1174(1)	3784(3)	8463(2)	25(1)
C(2)	1195(1)	2936(3)	8164(2)	24(1)
C(3)	558(1)	5433(2)	8356(2)	23(1)
C(4)	893(1)	6045(3)	8250(2)	29(1)
C(5)	833(1)	7004(3)	8272(2)	33(1)
C(6)	436(1)	7376(3)	8388(2)	36(1)
C(7)	103(1)	6779(3)	8489(2)	33(1)
C(8)	160(1)	5829(3)	8472(2)	30(1)
C(9)	1607(1)	4351(3)	8886(2)	27(1)
C(10)	1988(1)	4468(3)	8632(2)	34(1)
C(11)	2380(1)	5031(3)	9002(2)	43(1)
C(12)	2400(1)	5502(3)	9632(2)	44(1)
C(13)	2027(1)	5393(3)	9891(2)	37(1)
C(14)	1639(1)	4825(3)	9527(2)	31(1)
C(15)	1650(1)	2405(2)	8319(2)	26(1)
C(16)	1783(1)	2072(3)	7743(2)	34(1)
C(17)	2198(1)	1554(3)	7888(2)	47(1)
C(18)	2490(1)	1357(3)	8615(2)	47(1)
C(19)	2364(1)	1672(3)	9189(2)	42(1)
C(20)	1949(1)	2200(3)	9042(2)	32(1)
C(21)	637(1)	1248(3)	7474(2)	25(1)
C(22)	271(1)	846(3)	6867(2)	28(1)
C(23)	232(1)	-105(3)	6770(2)	32(1)
C(24)	561(1)	-691(3)	7275(2)	37(1)
C(25)	920(1)	-301(3)	7880(2)	37(1)
C(26)	957(1)	647(3)	7979(2)	31(1)
C(27)	1023(1)	4601(3)	6677(2)	39(1)
C(28)	1342(2)	5330(4)	6572(3)	95(2)
C(29)	1074(2)	5880(4)	5994(3)	79(2)
C(30)	643(1)	5323(3)	5527(2)	41(1)
C(31)	-860(1)	2115(2)	5392(1)	41(1)
C(32)	-1198(1)	1515(2)	4780(1)	58(3)
C(33)	-921(1)	1255(2)	4291(1)	60(2)

C (32A)	-1038(1)	1135(2)	5070(1)	58(3)
C (33A)	-734(1)	895(2)	4626(1)	60(2)
C (34)	1580(2)	4676(1)	4676(1)	73(2)
C (35)	919(1)	1483(2)	5633(1)	58(1)
C (36)	1416(2)	1389(4)	5620(3)	71(2)
C (37)	1456(2)	2173(3)	5159(3)	54(1)
C (38)	1149(1)	2918(3)	5317(2)	45(1)
C (39)	2911(2)	2805(5)	6652(4)	105(3)
C (40)	3188(2)	2866(4)	7486(3)	72(2)
C (41)	2939(2)	3678(5)	7690(3)	84(2)
C (42)	2500(2)	3835(5)	7031(4)	100(2)

U(eg) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

TABLE 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for **II-34**

Fe(1)-P(2)#2	2.192(1)	Fe(1)-P(2)	2.192(1)
Fe(1)-P(1)	2.208(1)	Fe(1)-P(1)#2	2.208(1)
Fe(1)-Na(1)	3.288(1)	Fe(1)-Na(1)#2	3.288(1)
P(1)-C(1)	1.814(3)	P(1)-C(3)	1.818(4)
P(1)-Na(1)#2	3.416(2)	P(2)-C(2)	1.803(3)
P(2)-C(21)	1.827(4)	P(2)-Na(1)	2.992(2)
Na(1)-O(1)	2.321(3)	Na(1)-O(2)	2.324(3)
Na(1)-O(3)	2.402(3)	Na(1)-C(27)	3.094(4)
Na(1)-P(1)#2	3.416(2)	O(1)-C(30)	1.436(5)
O(1)-C(27)	1.444(4)	O(2)-C(34)	1.443(3)
O(2)-C(31)	1.458(3)	O(3)-C(35)	1.428(4)
O(3)-C(38)	1.435(5)	O(4)-C(42)	1.385(7)
O(4)-C(39)	1.387(6)	C(1)-C(2)	1.364(5)
C(1)-C(9)	1.492(5)	C(2)-C(15)	1.485(5)
C(3)-C(4)	1.400(5)	C(3)-C(8)	1.400(5)
C(4)-C(5)	1.397(5)	C(5)-C(6)	1.385(5)
C(6)-C(7)	1.377(5)	C(7)-C(8)	1.381(5)
C(9)-C(14)	1.392(5)	C(9)-C(10)	1.400(5)
C(10)-C(11)	1.384(5)	C(11)-C(12)	1.382(6)
C(12)-C(13)	1.380(5)	C(13)-C(14)	1.380(5)
C(15)-C(20)	1.392(5)	C(15)-C(16)	1.397(5)
C(16)-C(17)	1.378(5)	C(17)-C(18)	1.391(6)
C(18)-C(19)	1.375(6)	C(19)-C(20)	1.386(5)
C(21)-C(26)	1.391(5)	C(21)-C(22)	1.402(5)
C(22)-C(23)	1.383(5)	C(23)-C(24)	1.390(5)
C(24)-C(25)	1.385(5)	C(25)-C(26)	1.378(5)
C(27)-C(28)	1.478(6)	C(28)-C(29)	1.368(7)
C(29)-C(30)	1.504(6)	C(31)-C(32)	1.5142
C(31)-C(32A)	1.5563	C(32)-C(33)	1.5131
C(33)-C(34)	1.4852	C(32A)-C(33A)	1.4969
C(33A)-C(34)	1.3454	C(35)-C(36)	1.490(5)
C(36)-C(37)	1.474(7)	C(37)-C(38)	1.510(6)
C(39)-C(40)	1.527(8)	C(40)-C(41)	1.512(7)
C(41)-C(42)	1.474(7)		

P(2)-Fe(1)#2-P(2)	113.98(6)	P(2)-Fe(1)#2-P(1)	136.41(3)
P(2)-Fe(1)-P(1)	82.30(3)	P(2)-Fe(1)#2-P(1)#2	82.30(3)
P(2)-Fe(1)-P(1)#2	136.41(3)	P(1)-Fe(1)-P(1)#2	114.40(6)
P(2)-Fe(1)#2-Na(1)	112.31(4)	P(2)-Fe(1)-Na(1)	62.47(4)
P(1)-Fe(1)-Na(1)	111.02(3)	P(1)-Fe(1)#2-Na(1)	73.95(3)
P(2)-Fe(1)#2-Na(1)#2	62.47(4)	P(2)-Fe(1)-Na(1)#2	112.31(4)
Na(1)-Fe(1)-Na(1)#2	73.95(3)	C(1)-P(1)-C(3)	111.02(3)
C(1)-P(1)-Fe(1)	113.01(6)	C(3)-P(1)-Fe(1)	123.2(1)
C(1)-P(1)-Na(1)#2	126.4(1)	C(3)-P(1)-Na(1)#2	113.1(1)
Fe(1)-P(1)-Na(1)#2	67.65(3)	C(2)-P(2)-C(21)	110.0(2)
C(2)-P(2)-Fe(1)	113.9(1)	C(21)-P(2)-Fe(1)	125.1(1)
C(2)-P(2)-Na(1)	122.1(1)	C(21)-P(2)-Na(1)	105.7(1)
Fe(1)-P(2)-Na(1)	77.01(4)	O(1)-Na(1)-O(2)	142.8(1)
O(1)-Na(1)-O(3)	85.2(1)	O(2)-Na(1)-O(3)	95.0(1)

O(1)-Na(1)-P(2)	103.54(8)	O(2)-Na(1)-P(2)	113.3(1)
O(3)-Na(1)-P(2)	96.4(1)	O(1)-Na(1)-C(27)	26.3(1)
O(2)-Na(1)-C(27)	169.1(1)	O(3)-Na(1)-C(27)	83.7(1)
P(2)-Na(1)-C(27)	77.60(8)	O(1)-Na(1)-Fe(1)	101.74(8)
O(2)-Na(1)-Fe(1)	103.09(8)	O(3)-Na(1)-Fe(1)	136.9(1)
P(2)-Na(1)-Fe(1)	40.52(3)	C(27)-Na(1)-Fe(1)	84.92(8)
O(1)-Na(1)-P(1)#2	94.34(8)	O(2)-Na(1)-P(1)#2	88.35(7)
O(3)-Na(1)-P(1)#2	175.1(1)	P(2)-Na(1)-P(1)#2	78.92(4)
C(27)-Na(1)-P(1)#2	93.6(1)	Fe(1)-Na(1)-P(1)#2	38.40(2)
C(30)-O(1)-C(27)	109.1(3)	C(30)-O(1)-Na(1)	142.6(2)
C(27)-O(1)-Na(1)	108.3(2)	C(34)-O(2)-C(31)	109.4(2)
C(34)-O(2)-Na(1)	126.8(2)	C(35)-O(3)-Na(1)	124.4(2)
C(35)-O(3)-C(38)	108.5(2)	C(31)-O(2)-Na(1)	124.4(2)
C(38)-O(3)-Na(1)	126.4(2)	C(42)-O(4)-C(39)	105.7(5)
C(2)-C(1)-C(9)	124.1(3)	C(2)-C(1)-P(1)	114.4(2)
C(9)-C(1)-P(1)	121.5(3)	C(1)-C(2)-C(15)	123.7(3)
C(1)-C(2)-P(2)	114.7(2)	C(15)-C(2)-P(2)	121.5(3)
C(4)-C(3)-C(8)	117.0(3)	C(4)-C(3)-P(1)	127.3(3)
C(8)-C(3)-P(1)	115.7(3)	C(5)-C(4)-C(3)	120.8(3)
C(6)-C(5)-C(4)	121.0(3)	C(7)-C(6)-C(5)	118.5(4)
C(6)-C(7)-C(8)	121.0(3)	C(7)-C(8)-C(3)	121.7(3)
C(14)-C(9)-C(10)	117.2(3)	C(14)-C(9)-C(11)	121.6(3)
C(10)-C(9)-C(11)	121.1(3)	C(11)-C(10)-C(9)	121.4(4)
C(12)-C(11)-C(10)	120.3(4)	C(13)-C(12)-C(11)	119.0(4)
C(14)-C(13)-C(12)	120.7(4)	C(13)-C(12)-C(9)	121.4(3)
C(20)-C(15)-C(16)	118.2(3)	C(20)-C(15)-C(2)	120.7(3)
C(16)-C(15)-C(2)	121.1(3)	C(17)-C(16)-C(15)	120.9(4)
C(16)-C(17)-C(18)	119.8(4)	C(19)-C(18)-C(17)	120.1(4)
C(18)-C(19)-C(20)	119.8(4)	C(19)-C(20)-C(15)	121.1(4)
C(26)-C(21)-C(22)	117.1(3)	C(26)-C(21)-P(2)	127.2(3)
C(22)-C(21)-P(2)	115.6(3)	C(23)-C(22)-C(21)	121.7(3)
C(22)-C(23)-C(24)	120.1(4)	C(25)-C(24)-C(23)	118.6(4)
C(26)-C(25)-C(24)	121.1(4)	C(25)-C(26)-C(21)	121.3(3)
O(1)-C(27)-C(28)	104.6(3)	O(1)-C(27)-Na(1)	45.4(2)
C(28)-C(27)-Na(1)	147.6(3)	C(29)-C(28)-C(27)	108.4(4)
C(28)-C(29)-C(30)	107.3(4)	O(1)-C(30)-C(29)	105.3(3)
O(2)-C(31)-C(32)	106.3(1)	O(2)-C(31)-C(32A)	103.6(1)
C(32)-C(31)-C(32A)	30.3	C(33)-C(32)-C(31)	106.2
C(34)-C(33)-C(32)	106.6	C(33A)-C(32A)-C(31)	104.7
C(34)-C(33A)-C(32A)	110.1	C(33A)-C(34)-O(2)	110.4(1)
O(3)-C(35)-C(36)	34.8	O(2)-C(34)-C(33)	106.8(1)
C(36)-C(37)-C(38)	106.8(3)	C(37)-C(36)-C(35)	103.9(4)
O(4)-C(39)-C(40)	103.5(4)	O(3)-C(38)-C(37)	106.7(4)
C(42)-C(41)-C(40)	106.5(5)	C(41)-C(40)-C(39)	101.4(4)
	104.6(5)	O(4)-C(42)-C(41)	109.8(5)

-----  
Estimated standard deviations are given in the parenthesis.

Symmetry operators ::

1: x, y, z                    2: -x, y, -z+1/2                    3: x+1/2, y+1/2, z  
4: -x+1/2, y+1/2, -z+1/2                    5: -x, -y, -z                    6: x, -y, z-1/2  
7: -x+1/2, -y+1/2, -z                    8: x+1/2, -y+1/2, z-1/2

TABLE 4. Anisotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for **II-34**

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Fe(1)	19(1)	17(1)	32(1)	0	7(1)	0
P(1)	22(1)	18(1)	34(1)	-1(1)	8(1)	0(1)
P(2)	21(1)	18(1)	32(1)	0(1)	7(1)	1(1)
Na(1)	37(1)	28(1)	40(1)	-1(1)	13(1)	-5(1)
O(1)	31(1)	30(2)	38(2)	1(1)	11(1)	-4(1)
O(2)	41(2)	46(2)	42(2)	-13(1)	19(1)	-14(1)
O(3)	51(2)	36(2)	71(2)	1(2)	36(2)	6(1)
O(4)	87(3)	128(4)	84(3)	2(3)	17(2)	-4(3)
C(1)	22(2)	24(2)	26(2)	5(2)	8(1)	1(2)



C(2)	22(2)	23(2)	25(2)	3(2)	8(1)	0(2)
C(3)	22(2)	17(2)	26(2)	-2(2)	5(1)	-1(2)
C(4)	24(2)	26(3)	36(2)	-1(2)	10(2)	-1(2)
C(5)	32(2)	20(2)	43(2)	1(2)	11(2)	-7(2)
C(6)	38(2)	16(2)	48(3)	-2(2)	11(2)	-1(2)
C(7)	32(2)	24(3)	44(2)	-3(2)	14(2)	4(2)
C(8)	27(2)	25(2)	36(2)	0(2)	10(2)	-2(2)
C(9)	22(2)	20(2)	36(2)	3(2)	5(2)	5(2)
C(10)	28(2)	30(2)	43(2)	-3(2)	12(2)	-4(2)
C(11)	31(2)	43(3)	55(3)	0(2)	14(2)	-7(2)
C(12)	31(2)	35(3)	55(3)	-3(2)	3(2)	-10(2)
C(13)	36(2)	26(3)	39(2)	-8(2)	2(2)	2(2)
C(14)	27(2)	24(2)	36(2)	0(2)	6(2)	2(2)
C(15)	23(2)	17(2)	37(2)	-1(2)	8(2)	-3(1)
C(16)	31(2)	34(3)	36(2)	0(2)	13(2)	3(2)
C(17)	38(2)	50(3)	57(3)	-8(2)	22(2)	10(2)
C(18)	30(2)	43(3)	65(3)	-4(2)	12(2)	14(2)
C(19)	29(2)	37(3)	48(3)	-2(2)	11(2)	8(2)
C(20)	26(2)	26(2)	39(2)	-4(2)	7(2)	1(2)
C(21)	24(2)	23(2)	33(2)	0(2)	15(2)	3(2)
C(22)	27(2)	24(2)	32(2)	0(2)	11(2)	1(2)
C(23)	38(2)	25(3)	35(2)	-7(2)	16(2)	-8(2)
C(24)	48(2)	15(2)	53(3)	-4(2)	24(2)	1(2)
C(25)	37(2)	23(3)	50(3)	9(2)	14(2)	8(2)
C(26)	29(2)	23(3)	38(2)	1(2)	10(2)	-1(2)
C(27)	34(2)	38(3)	37(2)	5(2)	4(2)	-5(2)
C(28)	79(4)	86(5)	79(4)	40(4)	-19(3)	-54(3)
C(29)	79(3)	67(4)	23(3)	67(4)	-42(3)	-1(4)
C(30)	42(2)	44(3)	37(2)	10(2)	13(2)	-6(2)
C(31)	42(2)	45(3)	41(3)	-8(2)	20(2)	-7(2)
C(32)	57(5)	63(6)	58(6)	-23(5)	27(4)	-25(4)
C(33)	71(5)	50(6)	54(6)	-22(4)	19(4)	-1(4)
C(32A)	57(5)	63(6)	58(6)	-23(5)	27(4)	-25(4)
C(33A)	71(5)	50(6)	54(6)	-22(4)	19(4)	-1(4)
C(34)	71(3)	92(5)	72(4)	-57(4)	47(3)	-40(3)
C(35)	59(3)	42(3)	80(4)	-1(3)	36(3)	2(2)
C(36)	74(3)	60(4)	93(4)	8(3)	46(3)	19(3)
C(37)	56(3)	49(3)	64(3)	5(3)	30(2)	10(2)
C(38)	49(2)	39(3)	53(3)	-4(2)	27(2)	0(2)
C(39)	44(3)	153(7)	114(5)	-75(5)	24(3)	-10(3)
C(40)	47(3)	78(4)	91(4)	8(3)	27(3)	7(3)
C(41)	74(4)	100(5)	68(4)	-12(4)	15(3)	16(3)
C(42)	123(5)	80(5)	88(5)	7(4)	27(4)	34(4)

-----  
The anisotropic displacement factor exponent takes the form  
2 pi^2 [h^2a^\*2U(11) +...+ 2hka\*b\*U(12)]  
-----

TABLE 5. Hydrogen Coordinates (A x 10^4) and equivalent isotropic displacement parameters (A^2 x 10^3) for **II-34**

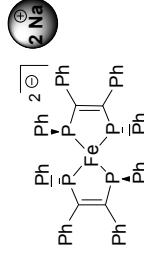
atom	x	y	z	U(eq)
H(4)	1166	5804	8162	35
H(5)	1067	7408	8207	39
H(6)	394	8029	8398	43
H(7)	-170.0000	7024	8572	40
H(8)	-76	5434	8540	35
H(10)	1978	4155	8196	41
H(11)	2636	5094	8821	52
H(12)	2666	5895	9884	53
H(13)	2037	5713	10325	45
H(14)	1388	4756	9717	37
H(16)	1584	2205	7246	40
H(17)	2283	1331	7491	57
H(18)	2777	1004	8715	57
H(19)	2561	1527	9685	51

H(20)	1868	2427	9441	38
H(22)	46	1238	6514	33
H(23)	-21	-359	6357	38
H(24)	540	-1344	7207	44
H(25)	1145	-694	8233	45
H(26)	1206	895	8400	37
H(27A)	1197	4003	6813	46
H(27B)	901	4779	7070	46
H(28A)	1480	5705	7027	113
H(28B)	1612	5042	6463	113
H(29A)	1270	6067	5698	95
H(29B)	968	6447	6179	95
H(30A)	342	5693	5404	49
H(30B)	679	5125	5062	49
H(31A)	-1016	2715	5417	40(20)
H(31B)	-774	1798	5875	40(20)
H(31C)	-1109	2592	5158	70(40)
H(31D)	-779	2127	5934	20(20)
H(32A)	-1291	952	4989	69
H(32B)	-1495	1863	4494	69
H(33A)	-927	574	4218	72
H(33B)	-1065	1557	3802	72
H(32C)	-990	679	5471	69
H(32D)	-1386.0001	1150	4752	69
H(33C)	-558	309	4813	72
H(33D)	-944.0001	802	4102	72
H(34A)	-205	1055	4926	200(100)
H(34B)	-288	1859	4318	50(20)
H(34C)	-495	1879	4187	200(100)
H(34D)	-86	1317	4825	500(300)
H(35A)	685	1129	5220	69
H(35B)	908	1242	6105	69
H(36A)	1663	1432	6125	85
H(36B)	1454	789	5398	85
H(37A)	1330	2004	4628	65
H(37B)	1796	2379	5301	65
H(38A)	1353	3342	5708	54
H(38B)	980	3285	4866	54
H(39A)	3069	3194	6384	126
H(39B)	2901	2156	6480	126
H(40A)	3153	2290	7740	86
H(40B)	3536	2992	7602	86
H(41A)	2855	3528	8126	101
H(41B)	3150	4234	7803	101
H(42A)	2214	3856	7177	120
H(42B)	2525	4437	6802	120

10) Complexe dianionique de Fe crypté par du [2.2.2] **II-34**

Table 1. Crystal data for **II-34** [2.2.2]

Molecular formula	C <sub>211</sub> H <sub>296</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>8</sub> Na <sub>4</sub> O <sub>31</sub> P <sub>8</sub>
Molecular weight	3935.99
Crystal habit	brown needle
Crystal dimensions(mm)	0.22x0.12x0.12
Crystal system	monoclinic
Space group	C2/c
a(Å)	52.6790(10)
b(Å)	13.7220(10)
c(Å)	30.6390(10)
α(°)	90.00
β(°)	113.1900(10)
γ(°)	90.00
V(Å <sup>3</sup> )	20358.3(17)
Z	4
d(g·cm <sup>-3</sup> )	1.284
F000	8416
μ(cm <sup>-1</sup> )	0.286



Absorption corrections multiple scans ; 0.9397 min, 0.9664 max  
Diffractometer KappaCCD  
X-ray source MoK $\alpha$   
 $\lambda$ (Å) 0.71069  
Monochromator graphite  
T (K) 150.0(10)  
Scan mode phi and omega scans  
Maximum  $\theta$  20.81  
HKL ranges -52 52 ; -13 13 ; -30 30  
Reflections measured 17520  
Unique data 10501  
Rint 0.0666  
Reflections used 6551  
Criterion >2sigma(I)  
Refinement type Fsqd  
Hydrogen atoms mixed  
Parameters refined 1203  
Reflections / parameter 5  
wR2 0.2125  
R1 0.0737  
Weights a, b  
GoF 1.045  
difference peak / hole (e Å<sup>-3</sup>) 0.444(0.058) / -0.296(0.058)

TABLE 2. Atomic Coordinates (A x 10<sup>-4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>-3</sup>) for **II-34**[2.2.2]

atom	x	y	z	U (eq)
Fe(1)	1270(1)	749(1)	7413(1)	53(1)
F(1)	1575(1)	628(1)	8161(1)	56(1)
F(2)	1066(1)	-417(1)	7659(1)	54(1)
P(3)	1299(1)	2315(1)	7219(1)	54(1)
P(4)	1120(1)	523(1)	6624(1)	54(1)
Na(1)	2399(1)	-2818(1)	7915(1)	67(1)
Na(2)	-301(1)	1627(1)	6085(1)	60(1)
O(1)	2651(1)	-4388(1)	8132(1)	72(1)
O(2)	2383(1)	-3538(1)	8650(1)	79(1)
O(3)	2181(1)	-1237(1)	7818(1)	69(1)
O(4)	2685(1)	-1584(1)	8536(1)	73(1)
O(5)	2389(1)	-2285(1)	7134(1)	75(1)
O(6)	2106(1)	-3906(1)	7225(1)	70(1)
O(7)	117(1)	2041(1)	6771(1)	73(1)
O(8)	-324(1)	3301(1)	6372(1)	77(1)
O(9)	-340(1)	480(1)	6698(1)	102(1)
O(10)	-224(1)	-108(1)	5963(1)	84(1)
O(11)	-297(1)	2573(1)	5371(1)	77(1)
O(12)	-703(1)	1349(1)	5361(1)	73(1)
N(1)	2916(1)	-2642(1)	7958(1)	69(1)
N(2)	1872(1)	-2986(1)	7855(1)	75(1)
N(3)	1313(1)	169(1)	5906(1)	60(1)
N(4)	-765(1)	1922(1)	6251(1)	72(1)
C(1)	1468(1)	-210(1)	8512(1)	53(1)
C(2)	1257(1)	-816(1)	8257(1)	52(1)
C(3)	1145(1)	2490(1)	6386(1)	48(1)
C(4)	1122(1)	1649(1)	6319(1)	49(1)
C(5)	1707(1)	1684(1)	8538(1)	54(1)
C(6)	1589(1)	2091(1)	8819(1)	72(1)
C(7)	1674(1)	2939(1)	9074(1)	85(1)
C(8)	1894(1)	3434(1)	9054(1)	85(1)
C(9)	2025(1)	3048(1)	8782(1)	97(1)
C(10)	1931(1)	2186(1)	8528(1)	76(1)
C(11)	1614(1)	-233(1)	9041(1)	54(1)
C(12)	1471(1)	-338(1)	9333(1)	55(1)
C(13)	1602(1)	-326(1)	9820(1)	64(1)
C(14)	1886(1)	-200(1)	10034(1)	76(1)
C(15)	2035(1)	-95(1)	9752(1)	69(1)

-109(1)	1901(1)	C(16)	9265(1)	59(1)
-1687(1)	1177(1)	C(17)	8457(1)	53(1)
-1890(1)	901(1)	C(18)	8357(1)	61(1)
-2719(1)	820(1)	C(19)	8537(1)	68(1)
-3341(1)	1013(1)	C(20)	8820(1)	70(1)
-3181(1)	1289(1)	C(21)	8926(1)	68(1)
-2342(1)	1367(1)	C(22)	8742(1)	58(1)
-1484(1)	902(1)	C(23)	7310(1)	52(1)
-2449(1)	996(1)	C(24)	7398(1)	61(1)
-3185(1)	861(1)	C(25)	7086(1)	69(1)
-3001(1)	635(1)	C(26)	6881(1)	80(1)
-2061(1)	534(1)	C(27)	6586(1)	75(1)
-1328(1)	669(1)	C(28)	6899(1)	64(1)
3271(1)	1151(1)	C(29)	7463(1)	55(1)
3708(1)	1317(1)	C(30)	7888(1)	68(1)
4452(1)	1222(1)	C(31)	8091(1)	79(1)
4767(1)	956(1)	C(32)	7869(1)	77(1)
4360(1)	784(1)	C(33)	7447(1)	69(1)
3603(1)	882(1)	C(34)	7248(1)	61(1)
3456(1)	1060(1)	C(35)	6376(1)	49(1)
4285(1)	1203(1)	C(36)	6592(1)	61(1)
5214(1)	1112(1)	C(37)	6428(1)	73(1)
5338(1)	870(1)	C(38)	6033(1)	82(1)
4524(1)	726(1)	C(39)	5805(1)	78(1)
3585(1)	813(1)	C(40)	5970(1)	60(1)
1657(1)	1067(1)	C(41)	5806(1)	49(1)
2261(1)	1216(1)	C(42)	5624(1)	60(1)
2262(1)	1170(1)	C(43)	5148(1)	70(1)
1668(1)	970(1)	C(44)	4833(1)	73(1)
1062(1)	819(1)	C(45)	5003(1)	67(1)
1046(1)	873(1)	C(46)	5487(1)	55(1)
-405(1)	1273(1)	C(47)	6372(1)	47(1)
-1392(1)	1221(1)	C(48)	6434(1)	59(1)
-2112(1)	1323(1)	C(49)	6243(1)	66(1)
-1928(1)	1480(1)	C(50)	5980(1)	64(1)
-975(1)	1533(1)	C(51)	5923(1)	57(1)
-221(1)	1435(1)	C(52)	6115(1)	56(1)
-4662(1)	2711(1)	C(53)	8607(1)	79(1)
-4554(1)	2458(1)	C(54)	8704(1)	83(1)
-3329(1)	2130(1)	C(55)	8710(1)	94(1)
-3536(1)	1876(1)	C(56)	8261(1)	89(1)
-1964(1)	1770(1)	C(57)	7846(1)	86(1)
-1293(1)	1891(1)	C(58)	7600(1)	76(1)
-632(1)	2278(1)	C(59)	8225(1)	78(1)
-616(1)	2587(1)	C(60)	8392(1)	81(1)
-1684(1)	2974(1)	C(61)	8666(1)	79(1)
-1811(1)	3051(1)	C(62)	8259(1)	79(1)
-4433(1)	2882(1)	C(63)	7996(1)	73(1)
-3534(1)	3066(1)	C(64)	8154(1)	73(1)
-2482(1)	2890(1)	C(65)	7466(1)	80(1)
-1850(1)	2645(1)	C(66)	7188(1)	80(1)
-2999(1)	2296(1)	C(67)	6770(1)	84(1)
-3434(1)	2042(1)	C(68)	6779(1)	80(1)
-4282(1)	1875(1)	C(69)	7289(1)	73(1)
-3501(1)	1710(1)	C(70)	7405(1)	81(1)
1745(1)	399(1)	C(71)	6310(1)	70(1)
1600(1)	362(1)	C(72)	6772(1)	67(1)
3050(1)	142(1)	C(73)	6868(1)	80(1)
3396(1)	-124(1)	C(74)	6854(1)	84(1)
-599(1)	-59(1)	C(75)	6289(1)	91(1)
2895(1)	-752(1)	C(76)	6456(1)	96(1)
1142(1)	-793(1)	C(77)	6555(1)	84(1)
843(1)	-516(1)	C(78)	6910(1)	80(1)
-465(1)	-333(1)	C(79)	6618(1)	107(1)
-718(1)	-160(1)	C(80)	6366(1)	76(1)
-265(1)	-64(1)	C(81)	5690(1)	72(1)
265(1)	206(1)	C(82)	5877(1)	71(1)
1777(1)	136(1)	C(83)	5461(1)	70(1)

C (84)	-23 (1)	2716 (1)	5389 (1)	84 (1)
C (85)	-485 (1)	2161 (1)	4934 (1)	92 (1)
C (86)	-753 (1)	2006 (1)	4984 (1)	101 (1)
C (87)	-940 (1)	1143 (1)	5456 (1)	81 (1)
C (88)	-987 (1)	1892 (1)	5773 (1)	91 (1)
C (89)	2851 (1)	-1390 (1)	9621 (1)	145 (1)
C (90)	2794 (1)	-859 (1)	10044 (1)	127 (1)
O (91)	3044 (1)	-1286 (1)	10317 (1)	140 (1)
C (92)	3053 (1)	-2217 (1)	10098 (1)	151 (1)
C (93)	2787 (1)	-2389 (1)	9718 (1)	114 (1)
C (94)	2596 (1)	1317 (2)	9325 (1)	290 (1)
C (95)	2624 (1)	1989 (1)	9644 (1)	371 (1)
O (96)	2728 (1)	2796 (1)	9724 (1)	558 (2)
C (97)	3015 (1)	2333 (2)	9584 (1)	330 (1)
C (98)	2857 (1)	1352 (1)	9331 (1)	191 (1)
C (99)	-185 (1)	-4716 (1)	5786 (1)	291 (1)
C (100)	-41 (1)	-4362 (1)	5626 (1)	218 (1)
O (101)	-89 (1)	-3329 (1)	5618 (1)	233 (1)
C (102)	-353 (1)	-3245 (1)	5563 (1)	181 (1)
C (104)	3779 (1)	553 (1)	10295 (1)	275 (1)
C (105)	3566 (1)	603 (2)	10039 (1)	511 (2)
C (106)	3872 (1)	314 (1)	9883 (1)	299 (1)
O (103)	3620 (1)	89 (1)	9463 (1)	286 (1)
C (108)	95 (1)	-2738 (1)	7365 (1)	137 (1)
C (109)	181 (1)	-3774 (1)	7417 (1)	151 (1)
O (110)	0	5701 (1)	7500	298 (1)
C (107)	-340 (1)	-4052 (1)	5797 (1)	283 (1)
C (103)	3408 (1)	143 (2)	9608 (1)	415 (1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

TABLE 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for **II-34** [2.2.2]

Fe (1)-P (2)	2.2194 (3)	Fe (1)-P (1)	2.2292 (2)
Fe (1)-P (4)	2.2471 (2)	Fe (1)-P (3)	2.2506 (3)
P (1)-C (1)	1.8097 (8)	P (1)-C (5)	1.8122 (7)
P (2)-C (2)	1.7938 (6)	P (2)-C (23)	1.8174 (7)
P (3)-C (3)	1.8014 (6)	P (3)-C (29)	1.8309 (8)
P (4)-C (4)	1.8078 (7)	P (4)-C (47)	1.8347 (8)
Na (1)-O (3)	2.4180 (6)	Na (1)-O (1)	2.4811 (6)
Na (1)-O (5)	2.4849 (6)	Na (1)-O (2)	2.4886 (6)
Na (1)-O (4)	2.5488 (5)	Na (1)-O (6)	2.5507 (5)
Na (1)-N (1)	2.6857 (8)	Na (1)-N (2)	2.7174 (8)
Na (2)-O (12)	2.4201 (5)	Na (2)-O (7)	2.4378 (5)
Na (2)-O (10)	2.4676 (6)	Na (2)-O (8)	2.4793 (6)
Na (2)-O (9)	2.5212 (7)	Na (2)-O (11)	2.5508 (6)
Na (2)-N (4)	2.7154 (8)	Na (2)-N (3)	2.7705 (7)
O (1)-C (53)	1.413 (1)	O (1)-C (63)	1.436 (1)
O (2)-C (55)	1.441 (1)	O (2)-C (54)	1.441 (1)
O (3)-C (58)	1.408 (1)	O (3)-C (59)	1.414 (1)
O (4)-C (61)	1.421 (1)	O (4)-C (60)	1.430 (1)
O (5)-C (67)	1.420 (1)	O (5)-C (66)	1.423 (1)
O (6)-C (69)	1.406 (1)	O (6)-C (68)	1.427 (1)
O (7)-C (73)	1.410 (1)	O (7)-C (72)	1.423 (1)
O (8)-C (75)	1.429 (1)	O (8)-C (74)	1.4449 (8)
O (9)-C (79)	1.322 (1)	O (9)-C (78)	1.417 (1)
O (10)-C (80)	1.419 (1)	O (10)-C (81)	1.419 (1)
O (11)-C (85)	1.4314 (8)	O (11)-C (84)	1.434 (1)
O (12)-C (86)	1.406 (1)	O (12)-C (87)	1.417 (1)
N (1)-C (64)	1.454 (1)	N (1)-C (62)	1.464 (1)
N (1)-C (65)	1.476 (1)	N (2)-C (56)	1.449 (1)
N (2)-C (70)	1.482 (1)	N (2)-C (57)	1.498 (1)
N (3)-C (83)	1.453 (1)	N (3)-C (82)	1.458 (1)
N (3)-C (71)	1.4728 (8)	N (4)-C (77)	1.464 (1)
N (4)-C (76)	1.466 (1)	N (4)-C (88)	1.474 (1)
C (1)-C (2)	1.362 (1)	C (1)-C (11)	1.4958 (8)
C (2)-C (17)	1.478 (1)	C (3)-C (4)	1.391 (1)

1.464 (1)	C (3)-C (35)	1.483 (1)	C (4)-C (41)
1.365 (1)	C (5)-C (6)	1.378 (1)	C (5)-C (10)
1.374 (1)	C (6)-C (7)	1.369 (1)	C (7)-C (8)
1.378 (2)	C (8)-C (9)	1.395 (1)	C (9)-C (10)
1.385 (1)	C (11)-C (12)	1.405 (1)	C (11)-C (16)
1.373 (1)	C (12)-C (13)	1.384 (1)	C (13)-C (14)
1.383 (1)	C (14)-C (15)	1.378 (1)	C (15)-C (16)
1.372 (1)	C (17)-C (18)	1.388 (1)	C (17)-C (22)
1.403 (1)	C (18)-C (19)	1.350 (1)	C (19)-C (20)
1.378 (1)	C (20)-C (21)	1.412 (1)	C (21)-C (22)
1.3870 (8)	C (23)-C (24)	1.403 (1)	C (23)-C (24)
1.382 (1)	C (24)-C (25)	1.360 (1)	C (25)-C (26)
1.383 (1)	C (26)-C (27)	1.379 (1)	C (27)-C (28)
1.383 (1)	C (29)-C (30)	1.386 (1)	C (29)-C (30)
1.389 (1)	C (30)-C (31)	1.363 (1)	C (31)-C (32)
1.371 (1)	C (32)-C (33)	1.402 (1)	C (33)-C (34)
1.381 (1)	C (35)-C (36)	1.4121 (8)	C (35)-C (40)
1.384 (1)	C (36)-C (37)	1.381 (1)	C (37)-C (38)
1.375 (1)	C (38)-C (39)	1.395 (1)	C (39)-C (40)
1.383 (1)	C (41)-C (46)	1.399 (1)	C (41)-C (42)
1.382 (1)	C (42)-C (43)	1.379 (1)	C (43)-C (44)
1.387 (1)	C (44)-C (45)	1.398 (1)	C (45)-C (46)
1.393 (1)	C (47)-C (52)	1.411 (1)	C (47)-C (48)
1.362 (1)	C (49)-C (50)	1.385 (1)	C (49)-C (50)
1.364 (1)	C (50)-C (51)	1.384 (1)	C (51)-C (52)
1.482 (1)	C (53)-C (54)	1.519 (1)	C (55)-C (56)
1.482 (1)	C (57)-C (58)	1.502 (1)	C (59)-C (60)
1.467 (1)	C (61)-C (62)	1.526 (1)	C (63)-C (64)
1.510 (1)	C (65)-C (66)	1.476 (1)	C (67)-C (68)
1.510 (1)	C (69)-C (70)	1.519 (1)	C (71)-C (72)
1.461 (1)	C (73)-C (74)	1.468 (1)	C (75)-C (76)
1.491 (1)	C (77)-C (78)	1.448 (1)	C (79)-C (80)
1.493 (1)	C (81)-C (82)	1.505 (1)	C (83)-C (84)
1.495 (1)	C (85)-C (86)	1.499 (1)	C (87)-C (88)
1.419 (1)	C (89)-C (90)	1.520 (2)	C (89)-C (93)
1.384 (1)	C (90)-O (91)	1.453 (2)	O (91)-C (92)
1.448 (1)	C (92)-C (93)	1.395 (2)	C (102)-C (107)
1.366 (2)	C (94)-C (98)	1.311 (3)	C (94)-C (95)
2.023 (3)	C (95)-C (98)	1.217 (2)	C (95)-O (96)
1.611 (3)	C (99)-C (98)	1.839 (3)	O (96)-C (97)
1.468 (2)	C (99)-C (100)	1.160 (2)	C (100)-O (101)
1.337 (2)	O (101)-C (102)	1.438 (2)	C (102)-C (107)
1.087 (3)	C (104)-C (105)	1.561 (3)	C (104)-C (106)
1.405 (2)	C (105)-C (103)	1.897 (4)	C (105)-C (106)
1.473 (2)	C (106)-O (103)	1.354 (2)	O (103)-C (103)
1.481 (2)	C (108)-C (109)	1.536 (3)	C (108)-C (108) #2
1.297 (2)	C (109)-O (110) #1	1.297 (2)	O (110)-C (109) #1
1.297 (2)	O (110)-C (109) #2		

81.139 (8)	P (2)-Fe (1)-P (1)	P (2)-Fe (1)-P (4)	104.721 (8)
154.35 (1)	P (1)-Fe (1)-P (4)	P (2)-Fe (1)-P (3)	150.54 (1)
104.179 (8)	P (1)-Fe (1)-P (3)	P (4)-Fe (1)-P (3)	83.137 (8)
105.111 (3)	C (1)-P (1)-C (5)	C (1)-P (1)-Fe (1)	113.01 (2)
122.43 (2)	C (5)-P (1)-Fe (1)	C (2)-P (2)-C (23)	107.44 (3)
114.59 (2)	C (2)-P (2)-Fe (1)	C (23)-P (2)-Fe (1)	124.12 (3)
104.96 (3)	C (3)-P (3)-C (29)	C (3)-P (3)-Fe (1)	111.24 (2)
119.47 (3)	C (29)-P (3)-Fe (1)	C (4)-P (4)-C (47)	106.36 (3)
111.49 (2)	C (4)-P (4)-Fe (1)	C (47)-P (4)-Fe (1)	121.51 (2)
172.24 (2)	O (3)-Na (1)-O (1)	O (3)-Na (1)-O (5)	77.80 (2)
108.57 (2)	O (3)-Na (1)-O (2)	O (3)-Na (1)-O (2)	106.54 (2)
67.58 (2)	O (1)-Na (1)-O (2)	O (5)-Na (1)-O (2)	173.11 (2)
66.96 (2)	O (1)-Na (1)-O (4)	O (1)-Na (1)-O (4)	106.29 (2)
107.72 (2)	O (5)-Na (1)-O (4)	O (2)-Na (1)-O (4)	79.06 (2)
108.69 (2)	O (3)-Na (1)-O (6)	O (1)-Na (1)-O (6)	78.37 (2)
66.24 (2)	O (5)-Na (1)-O (6)	O (2)-Na (1)-O (6)	107.03 (2)
173.58 (2)	O (4)-Na (1)-O (6)	O (3)-Na (1)-N (1)	110.40 (2)
68.84 (2)	O (1)-Na (1)-N (1)	O (5)-Na (1)-N (1)	69.81 (2)

O (2) -Na (1) -N (1)	112.75 (2)	O (4) -Na (1) -N (1)	C (24) -C (23) -P (2)	126.71 (4)	C (25) -C (24) -C (23)	120.67 (6)
O (6) -Na (1) -N (1)	111.22 (2)	O (3) -Na (1) -N (2)	C (26) -C (25) -C (24)	121.55 (7)	C (25) -C (26) -C (27)	119.45 (7)
O (1) -Na (1) -N (2)	111.70 (2)	O (5) -Na (1) -N (2)	C (28) -C (27) -C (26)	118.90 (6)	C (27) -C (28) -C (23)	123.30 (7)
O (6) -Na (1) -N (2)	68.35 (2)	O (4) -Na (1) -N (2)	C (34) -C (29) -C (30)	116.97 (7)	C (34) -C (29) -P (3)	124.32 (5)
O (6) -Na (1) -N (2)	68.08 (2)	N (1) -Na (1) -N (2)	C (30) -C (29) -P (3)	118.71 (6)	C (29) -C (30) -C (31)	122.33 (7)
O (12) -Na (2) -O (7)	174.15 (2)	O (12) -Na (2) -O (10)	C (32) -C (31) -C (30)	119.30 (7)	C (31) -C (32) -C (33)	120.56 (8)
O (7) -Na (2) -O (8)	102.05 (2)	O (12) -Na (2) -O (8)	C (32) -C (33) -C (34)	119.54 (7)	C (29) -C (34) -C (33)	121.28 (6)
O (7) -Na (2) -O (10)	68.39 (2)	O (10) -Na (2) -O (8)	C (36) -C (35) -C (40)	117.26 (6)	C (36) -C (35) -C (3)	121.44 (5)
O (12) -Na (2) -O (9)	106.59 (2)	O (7) -Na (2) -O (9)	C (40) -C (35) -C (3)	121.03 (6)	C (35) -C (36) -C (37)	122.65 (6)
O (10) -Na (2) -O (9)	64.97 (2)	O (8) -Na (2) -O (9)	C (38) -C (37) -C (36)	119.96 (7)	C (39) -C (38) -C (37)	118.65 (7)
O (7) -Na (2) -O (11)	66.09 (2)	O (7) -Na (2) -O (11)	C (38) -C (39) -C (40)	121.98 (6)	C (39) -C (40) -C (35)	119.47 (6)
O (10) -Na (2) -O (11)	170.70 (2)	O (8) -Na (2) -O (11)	C (46) -C (41) -C (42)	116.79 (6)	C (46) -C (41) -C (4)	121.69 (7)
O (9) -Na (2) -O (11)	170.98 (2)	O (12) -Na (2) -N (4)	C (42) -C (41) -C (4)	121.49 (5)	C (43) -C (42) -C (41)	121.89 (6)
O (7) -Na (2) -N (4)	112.10 (2)	O (10) -Na (2) -N (4)	C (44) -C (43) -C (42)	120.55 (8)	C (43) -C (44) -C (45)	118.89 (7)
O (8) -Na (2) -N (4)	67.78 (2)	O (9) -Na (2) -N (4)	C (44) -C (45) -C (46)	120.05 (6)	C (41) -C (46) -C (45)	121.76 (7)
O (11) -Na (2) -N (4)	113.43 (2)	O (12) -Na (2) -N (3)	C (52) -C (47) -C (48)	116.53 (7)	C (52) -C (47) -P (4)	125.69 (5)
O (7) -Na (2) -N (3)	68.48 (2)	O (10) -Na (2) -N (3)	C (48) -C (47) -P (4)	117.78 (6)	C (49) -C (48) -C (47)	120.41 (8)
O (8) -Na (2) -N (3)	112.74 (2)	O (9) -Na (2) -N (3)	C (48) -C (49) -C (50)	123.03 (7)	C (51) -C (50) -C (49)	116.64 (7)
O (11) -Na (2) -N (3)	66.44 (2)	N (4) -Na (2) -N (3)	C (50) -C (51) -C (52)	122.22 (8)	C (51) -C (52) -C (47)	121.15 (7)
C (53) -O (1) -C (63)	114.64 (5)	C (53) -O (1) -Na (1)	O (1) -C (53) -C (54)	109.07 (6)	O (2) -C (54) -C (53)	107.52 (7)
C (63) -O (1) -C (63)	112.73 (4)	C (55) -O (2) -C (54)	O (2) -C (55) -C (56)	112.04 (7)	N (2) -C (56) -C (55)	113.01 (7)
C (55) -O (2) -Na (1)	113.42 (4)	C (54) -O (2) -Na (1)	C (58) -C (57) -N (2)	111.61 (8)	O (3) -C (58) -C (57)	113.37 (6)
C (58) -O (3) -C (59)	113.60 (6)	C (58) -O (3) -Na (1)	O (3) -C (59) -C (60)	106.17 (7)	O (4) -C (60) -C (59)	107.52 (7)
C (59) -O (3) -Na (1)	115.29 (4)	C (61) -O (4) -C (60)	O (4) -C (61) -C (62)	113.53 (6)	N (1) -C (62) -C (61)	113.47 (7)
C (61) -O (4) -Na (1)	113.48 (5)	C (60) -O (4) -Na (1)	O (1) -C (63) -C (64)	112.23 (7)	N (1) -C (64) -C (63)	112.04 (6)
C (67) -O (5) -C (66)	113.57 (7)	C (67) -O (5) -Na (1)	N (1) -C (65) -C (66)	111.92 (7)	O (5) -C (66) -C (65)	112.64 (7)
C (66) -O (5) -Na (1)	110.70 (4)	C (69) -O (6) -C (68)	O (5) -C (67) -C (68)	107.43 (7)	O (6) -C (68) -C (67)	109.07 (6)
C (69) -O (6) -Na (1)	111.94 (4)	C (68) -O (6) -Na (1)	O (6) -C (69) -C (70)	112.61 (7)	N (2) -C (70) -C (69)	112.51 (6)
C (73) -O (7) -C (72)	114.09 (6)	C (73) -O (7) -Na (2)	N (3) -C (71) -C (72)	111.34 (7)	O (7) -C (72) -C (71)	113.08 (5)
C (72) -O (7) -Na (2)	114.36 (4)	C (75) -O (8) -C (74)	O (7) -C (73) -C (74)	107.74 (7)	O (8) -C (74) -C (73)	107.75 (7)
C (75) -O (8) -Na (2)	112.76 (4)	C (74) -O (8) -Na (2)	O (8) -C (75) -C (76)	114.26 (7)	N (4) -C (76) -C (75)	112.68 (8)
C (79) -O (9) -C (78)	120.07 (8)	C (79) -O (9) -Na (2)	N (4) -C (77) -C (78)	117.20 (6)	O (9) -C (78) -C (77)	113.16 (6)
C (78) -O (9) -Na (2)	112.43 (5)	C (80) -O (10) -C (81)	O (9) -C (79) -C (80)	113.77 (8)	O (10) -C (80) -C (79)	109.83 (7)
C (80) -O (10) -Na (2)	115.77 (5)	C (81) -O (10) -Na (2)	O (10) -C (81) -C (82)	113.16 (6)	N (3) -C (82) -C (81)	112.05 (6)
C (85) -O (11) -C (84)	113.97 (6)	C (85) -O (11) -Na (2)	N (3) -C (83) -C (84)	111.44 (7)	O (11) -C (84) -C (83)	112.51 (7)
C (84) -O (11) -Na (2)	112.54 (4)	C (86) -O (12) -C (87)	O (11) -C (85) -C (86)	107.11 (7)	O (12) -C (86) -C (85)	107.31 (7)
C (86) -O (12) -Na (2)	117.63 (5)	C (87) -O (12) -Na (2)	O (12) -C (87) -C (88)	112.38 (7)	N (4) -C (88) -C (87)	113.13 (7)
C (64) -N (1) -C (62)	110.04 (5)	C (64) -N (1) -C (65)	C (90) -C (89) -C (93)	104.20 (8)	O (91) -C (90) -C (89)	111.7 (1)
C (62) -N (1) -C (65)	110.71 (7)	C (64) -N (1) -Na (1)	C (90) -O (91) -C (92)	106.90 (7)	C (93) -C (92) -O (91)	108.4 (1)
C (62) -N (1) -C (71)	109.54 (5)	C (65) -N (1) -Na (1)	C (92) -C (93) -C (89)	104.1 (1)	C (95) -C (94) -C (98)	98.6 (2)
C (56) -N (2) -C (70)	111.05 (6)	C (56) -N (2) -C (57)	O (96) -C (95) -C (94)	134.3 (3)	O (96) -C (95) -C (98)	100.2 (2)
C (70) -N (2) -C (57)	110.95 (5)	C (56) -N (2) -Na (1)	C (94) -C (95) -C (98)	41.7 (1)	C (95) -O (96) -C (97)	89.2 (2)
C (70) -N (2) -Na (1)	107.67 (5)	C (57) -N (2) -Na (1)	C (98) -C (97) -O (96)	94.8 (1)	C (94) -C (98) -C (97)	111.3 (2)
C (83) -N (3) -C (82)	110.21 (6)	C (83) -N (3) -C (71)	C (94) -C (98) -C (95)	39.7 (1)	C (97) -C (98) -C (95)	73.0 (1)
C (82) -N (3) -C (71)	111.31 (5)	C (83) -N (3) -Na (2)	C (100) -C (99) -C (107)	113.0 (1)	C (99) -C (100) -O (101)	106.2 (1)
C (82) -N (3) -Na (2)	108.35 (5)	C (71) -N (3) -Na (2)	C (102) -O (101) -C (100)	104.8 (1)	O (101) -C (102) -C (107)	104.8 (1)
C (77) -N (4) -C (76)	113.09 (7)	C (77) -N (4) -C (88)	C (105) -C (104) -C (106)	89.7 (2)	C (104) -C (105) -C (103)	135.2 (3)
C (76) -N (4) -C (88)	109.55 (6)	C (77) -N (4) -Na (2)	C (104) -C (105) -C (106)	55.4 (2)	C (103) -C (105) -C (106)	85.1 (2)
C (76) -N (4) -Na (2)	108.90 (5)	C (88) -N (4) -Na (2)	O (103) -C (106) -C (104)	106.6 (2)	O (103) -C (106) -C (105)	72.5 (1)
C (2) -C (1) -C (11)	124.36 (7)	C (2) -C (1) -P (1)	C (104) -C (106) -C (105)	35.0 (1)	C (104) -C (103) -C (106)	106.2 (1)
C (11) -C (2) -P (1)	120.55 (5)	C (1) -C (2) -C (17)	C (109) -C (108) -C (108) #2	100.21 (8)	O (110) -C (109) #1 -C (108)	109.8 (1)
C (1) -C (2) -P (2)	113.67 (5)	C (17) -C (2) -P (2)	C (109) -O (110) #1 -C (109) #2	112.5 (2)	C (102) -C (107) -C (99)	100.6 (1)
C (4) -C (3) -C (35)	123.58 (6)	C (4) -C (3) -P (3)	O (103) -C (103) -C (105)	94.3 (2)		
C (35) -C (3) -P (3)	121.62 (5)	C (3) -C (4) -C (41)				
C (3) -C (4) -P (4)	115.03 (5)	C (41) -C (4) -P (4)				
C (6) -C (5) -C (10)	114.66 (7)	C (6) -C (5) -P (1)				
C (10) -C (5) -P (1)	120.13 (6)	C (5) -C (6) -C (7)				
C (8) -C (7) -C (6)	119.2 (1)	C (7) -C (8) -C (9)				
C (8) -C (9) -C (10)	120.7 (1)	C (5) -C (10) -C (9)				
C (12) -C (11) -C (16)	116.85 (6)	C (12) -C (11) -C (1)				
C (16) -C (11) -C (1)	121.52 (7)	C (13) -C (12) -C (11)				
C (12) -C (13) -C (14)	120.31 (8)	C (15) -C (14) -C (13)				
C (16) -C (15) -C (14)	120.19 (7)	C (15) -C (16) -C (11)				
C (22) -C (17) -C (18)	116.57 (7)	C (22) -C (17) -C (2)				
C (18) -C (17) -C (2)	120.96 (6)	C (17) -C (18) -C (19)				
C (20) -C (19) -C (18)	119.67 (7)	C (19) -C (20) -C (21)				
C (20) -C (21) -C (22)	118.73 (6)	C (17) -C (22) -C (21)				
C (28) -C (23) -C (24)	116.10 (6)	C (28) -C (23) -P (2)				

-----  
Estimated standard deviations are given in the parenthesis.  
Symmetry operators ::

1: x, y, z                    2: -x, y, -z+1/2                    3: x+1/2, y+1/2, z  
4: -x+1/2, y+1/2, -z+1/5    5: -x, -y, -z                    6: x, -y, z-1/2  
7: -x+1/2, -y+1/2, -z       8: x+1/2, -y+1/2, z-1/2

TABLE 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) for **II-34** [2.2.2]

-----					
atom	U11	U22	U33	U23	U13
-----					
Fe (1)	62 (1)	42 (1)	56 (1)	-1 (1)	23 (1)
-----					
0 (1)					

P (1)	62 (1)	46 (1)	58 (1)	-1 (1)	22 (1)	-1 (1)	C (47)	48 (1)	46 (1)	42 (1)	1 (1)	13 (1)	4 (1)
P (2)	61 (1)	43 (1)	56 (1)	0 (1)	22 (1)	0 (1)	C (48)	74 (1)	53 (1)	54 (1)	3 (1)	30 (1)	7 (1)
P (3)	63 (1)	42 (1)	56 (1)	-2 (1)	22 (1)	0 (1)	C (49)	82 (1)	42 (1)	68 (1)	8 (1)	23 (1)	-5 (1)
P (4)	67 (1)	39 (1)	57 (1)	-1 (1)	25 (1)	-2 (1)	C (50)	82 (1)	50 (1)	65 (1)	3 (1)	33 (1)	18 (1)
Na (1)	65 (1)	59 (1)	77 (1)	-4 (1)	28 (1)	-4 (1)	C (51)	60 (1)	51 (1)	60 (1)	7 (1)	23 (1)	10 (1)
Na (2)	62 (1)	54 (1)	65 (1)	-3 (1)	25 (1)	1 (1)	C (52)	55 (1)	50 (1)	60 (1)	0 (1)	20 (1)	-7 (1)
O (1)	79 (1)	66 (1)	70 (1)	4 (1)	23 (1)	-2 (1)	C (53)	85 (1)	76 (1)	65 (1)	16 (1)	17 (1)	16 (1)
O (2)	96 (1)	69 (1)	70 (1)	-5 (1)	23 (1)	-15 (1)	C (54)	97 (1)	70 (1)	74 (1)	16 (1)	26 (1)	-10 (1)
O (3)	58 (1)	57 (1)	89 (1)	-9 (1)	25 (1)	-4 (1)	C (55)	120 (1)	84 (1)	101 (1)	-18 (1)	69 (1)	-17 (1)
O (4)	75 (1)	52 (1)	88 (1)	-6 (1)	26 (1)	-5 (1)	C (56)	88 (1)	86 (1)	114 (1)	-18 (1)	61 (1)	-23 (1)
O (5)	64 (1)	74 (1)	82 (1)	4 (1)	25 (1)	8 (1)	C (57)	64 (1)	70 (1)	128 (1)	-26 (1)	43 (1)	-4 (1)
O (6)	64 (1)	67 (1)	78 (1)	-8 (1)	26 (1)	3 (1)	C (58)	69 (1)	58 (1)	102 (1)	-11 (1)	34 (1)	1 (1)
O (7)	75 (1)	74 (1)	72 (1)	-16 (1)	30 (1)	-12 (1)	C (59)	77 (1)	61 (1)	91 (1)	-9 (1)	29 (1)	-4 (1)
O (8)	78 (1)	63 (1)	101 (1)	-11 (1)	47 (1)	-6 (1)	C (60)	84 (1)	57 (1)	97 (1)	-11 (1)	32 (1)	-12 (1)
O (9)	164 (1)	74 (1)	110 (1)	13 (1)	98 (1)	14 (1)	C (61)	73 (1)	68 (1)	82 (1)	-4 (1)	15 (1)	-2 (1)
O (10)	97 (1)	69 (1)	103 (1)	12 (1)	59 (1)	6 (1)	C (62)	61 (1)	82 (1)	87 (1)	6 (1)	22 (1)	-1 (1)
O (11)	76 (1)	81 (1)	76 (1)	17 (1)	32 (1)	12 (1)	C (63)	77 (1)	79 (1)	60 (1)	10 (1)	25 (1)	19 (1)
O (12)	67 (1)	76 (1)	70 (1)	6 (1)	19 (1)	6 (1)	C (64)	65 (1)	75 (1)	73 (1)	14 (1)	19 (1)	7 (1)
N (1)	68 (1)	63 (1)	67 (1)	5 (1)	18 (1)	4 (1)	C (65)	65 (1)	88 (1)	81 (1)	17 (1)	23 (1)	-1 (1)
N (2)	81 (1)	58 (1)	96 (1)	-17 (1)	46 (1)	-11 (1)	C (66)	65 (1)	90 (1)	85 (1)	15 (1)	29 (1)	-5 (1)
N (3)	58 (1)	54 (1)	66 (1)	7 (1)	20 (1)	5 (1)	C (67)	77 (1)	103 (1)	71 (1)	-4 (1)	28 (1)	4 (1)
N (4)	64 (1)	68 (1)	81 (1)	-2 (1)	27 (1)	-6 (1)	C (68)	73 (1)	82 (1)	75 (1)	-8 (1)	17 (1)	10 (1)
C (1)	56 (1)	55 (1)	51 (1)	2 (1)	22 (1)	11 (1)	C (69)	70 (1)	56 (1)	90 (1)	-16 (1)	30 (1)	-4 (1)
C (2)	53 (1)	45 (1)	57 (1)	-3 (1)	21 (1)	-1 (1)	C (70)	58 (1)	75 (1)	105 (1)	-20 (1)	25 (1)	-9 (1)
C (3)	45 (1)	30 (1)	69 (1)	2 (1)	24 (1)	-4 (1)	C (71)	60 (1)	78 (1)	66 (1)	-1 (1)	20 (1)	-7 (1)
C (4)	51 (1)	41 (1)	51 (1)	8 (1)	15 (1)	1 (1)	C (72)	59 (1)	67 (1)	67 (1)	-6 (1)	16 (1)	-8 (1)
C (5)	54 (1)	57 (1)	48 (1)	3 (1)	17 (1)	0 (1)	C (73)	59 (1)	99 (1)	84 (1)	-30 (1)	32 (1)	-15 (1)
C (6)	82 (1)	59 (1)	83 (1)	-7 (1)	41 (1)	-12 (1)	C (74)	92 (1)	74 (1)	100 (1)	-27 (1)	52 (1)	-19 (1)
C (7)	116 (1)	60 (1)	91 (1)	-20 (1)	52 (1)	-13 (1)	C (75)	85 (1)	64 (1)	136 (1)	-16 (1)	56 (1)	9 (1)
C (8)	96 (1)	62 (1)	75 (1)	-12 (1)	9 (1)	-17 (1)	C (76)	79 (1)	92 (1)	139 (1)	-26 (1)	66 (1)	-10 (1)
C (9)	96 (1)	81 (1)	125 (1)	-29 (1)	55 (1)	-37 (1)	C (77)	86 (1)	85 (1)	89 (1)	-2 (1)	42 (1)	-18 (1)
C (10)	79 (1)	75 (1)	81 (1)	-17 (1)	41 (1)	-17 (1)	C (78)	102 (1)	72 (1)	79 (1)	-6 (1)	51 (1)	-14 (1)
C (11)	69 (1)	39 (1)	58 (1)	0 (1)	29 (1)	3 (1)	C (79)	142 (1)	74 (1)	141 (1)	34 (1)	96 (1)	11 (1)
C (12)	63 (1)	43 (1)	55 (1)	0 (1)	19 (1)	8 (1)	C (80)	91 (1)	56 (1)	91 (1)	12 (1)	45 (1)	1 (1)
C (13)	87 (1)	50 (1)	59 (1)	-7 (1)	33 (1)	-2 (1)	C (81)	84 (1)	73 (1)	71 (1)	-12 (1)	42 (1)	0 (1)
C (14)	93 (1)	77 (1)	54 (1)	-2 (1)	22 (1)	-2 (1)	C (82)	63 (1)	68 (1)	79 (1)	-7 (1)	26 (1)	-4 (1)
C (15)	73 (1)	64 (1)	63 (1)	0 (1)	18 (1)	8 (1)	C (83)	61 (1)	72 (1)	78 (1)	4 (1)	30 (1)	3 (1)
C (16)	71 (1)	38 (1)	67 (1)	2 (1)	26 (1)	0 (1)	C (84)	88 (1)	90 (1)	89 (1)	16 (1)	51 (1)	0 (1)
C (17)	63 (1)	50 (1)	52 (1)	-3 (1)	30 (1)	3 (1)	C (85)	85 (1)	118 (1)	72 (1)	34 (1)	30 (1)	23 (1)
C (18)	62 (1)	62 (1)	64 (1)	-6 (1)	31 (1)	-1 (1)	C (86)	81 (1)	136 (1)	82 (1)	31 (1)	26 (1)	18 (1)
C (19)	70 (1)	70 (1)	71 (1)	1 (1)	33 (1)	-4 (1)	C (87)	70 (1)	87 (1)	84 (1)	-11 (1)	27 (1)	-15 (1)
C (20)	96 (1)	60 (1)	61 (1)	-5 (1)	38 (1)	-22 (1)	C (88)	71 (1)	86 (1)	131 (1)	8 (1)	55 (1)	11 (1)
C (21)	92 (1)	48 (1)	64 (1)	-4 (1)	30 (1)	-2 (1)	C (89)	200 (1)	117 (1)	92 (1)	3 (1)	31 (1)	58 (1)
C (22)	58 (1)	56 (1)	60 (1)	-2 (1)	21 (1)	-3 (1)	C (90)	159 (1)	82 (1)	96 (1)	3 (1)	1 (1)	31 (1)
C (23)	57 (1)	48 (1)	52 (1)	1 (1)	24 (1)	-2 (1)	O (91)	119 (1)	143 (1)	138 (1)	-39 (1)	28 (1)	-1 (1)
C (24)	67 (1)	46 (1)	71 (1)	0 (1)	29 (1)	1 (1)	C (92)	109 (1)	116 (1)	182 (1)	-76 (1)	9 (1)	13 (1)
C (25)	89 (1)	49 (1)	74 (1)	-1 (1)	36 (1)	1 (1)	C (93)	134 (1)	98 (1)	97 (1)	-2 (1)	33 (1)	-4 (1)
C (26)	91 (1)	59 (1)	91 (1)	-23 (1)	36 (1)	-18 (1)	C (94)	270 (1)	265 (2)	414 (2)	141 (2)	220 (1)	114 (1)
C (27)	63 (1)	77 (1)	75 (1)	-19 (1)	15 (1)	10 (1)	C (95)	667 (3)	270 (2)	120 (1)	-16 (1)	94 (1)	257 (2)
C (28)	64 (1)	51 (1)	72 (1)	-2 (1)	22 (1)	4 (1)	O (96)	491 (2)	153 (1)	621 (3)	74 (2)	-221 (2)	-121 (1)
C (29)	73 (1)	34 (1)	59 (1)	-1 (1)	27 (1)	-6 (1)	C (97)	167 (1)	623 (3)	150 (1)	98 (2)	8 (1)	-151 (2)
C (30)	82 (1)	52 (1)	59 (1)	-3 (1)	17 (1)	5 (1)	C (98)	171 (1)	246 (2)	148 (1)	29 (1)	55 (1)	84 (1)
C (31)	105 (1)	59 (1)	60 (1)	-3 (1)	18 (1)	10 (1)	C (99)	351 (1)	132 (1)	540 (1)	172 (1)	338 (1)	116 (1)
C (32)	121 (1)	42 (1)	79 (1)	-10 (1)	51 (1)	-2 (1)	C (100)	268 (1)	141 (1)	359 (1)	-18 (1)	247 (1)	25 (1)
C (33)	79 (1)	59 (1)	79 (1)	-6 (1)	34 (1)	3 (1)	O (101)	238 (1)	179 (1)	335 (1)	90 (1)	170 (1)	16 (1)
C (34)	73 (1)	42 (1)	75 (1)	-10 (1)	37 (1)	-5 (1)	C (102)	190 (1)	112 (1)	275 (1)	28 (1)	128 (1)	43 (1)
C (35)	59 (1)	40 (1)	51 (1)	0 (1)	24 (1)	-2 (1)	C (104)	614 (2)	135 (1)	79 (1)	-59 (1)	139 (1)	-26 (1)
C (36)	70 (1)	42 (1)	64 (1)	3 (1)	21 (1)	-2 (1)	C (105)	869 (3)	599 (4)	159 (1)	-84 (1)	306 (1)	65 (3)
C (37)	96 (1)	44 (1)	69 (1)	-8 (1)	22 (1)	-9 (1)	C (106)	319 (2)	298 (2)	294 (2)	-179 (1)	137 (1)	-167 (2)
C (38)	106 (1)	40 (1)	94 (1)	2 (1)	35 (1)	7 (1)	O (103)	356 (1)	268 (1)	300 (1)	-109 (1)	200 (1)	-101 (1)
C (39)	82 (1)	74 (1)	72 (1)	10 (1)	25 (1)	11 (1)	C (108)	175 (1)	109 (1)	115 (1)	33 (1)	44 (1)	-38 (1)
C (40)	59 (1)	58 (1)	64 (1)	2 (1)	23 (1)	3 (1)	C (109)	140 (1)	134 (1)	187 (1)	-5 (1)	72 (1)	7 (1)
C (41)	43 (1)	47 (1)	55 (1)	-1 (1)	16 (1)	9 (1)	O (110)	441 (2)	126 (1)	450 (2)	0	309 (1)	0
C (42)	72 (1)	46 (1)	64 (1)	1 (1)	27 (1)	-8 (1)	C (107)	345 (1)	166 (1)	522 (1)	34 (1)	369 (1)	32 (1)
C (43)	81 (1)	66 (1)	73 (1)	8 (1)	40 (1)	3 (1)	C (103)	413 (1)	473 (2)	599 (1)	-404 (1)	459 (1)	-327 (1)
C (44)	89 (1)	71 (1)	64 (1)	-2 (1)	34 (1)	7 (1)	The anisotropic displacement factor exponent takes the form						
C (45)	61 (1)	66 (1)	67 (1)	-12 (1)	16 (1)	-2 (1)	2 pi^2 [h^2a*^2U(11) +...+ 2hka*b*U(12)]						
C (46)	61 (1)	50 (1)	56 (1)	1 (1)	24 (1)	4 (1)							

TABLE 5. Hydrogen Coordinates (A x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for **II-34**[2.2.2]

atom	x	y	z	U (eq)
H (6)	1435	1763	8840	87
H (7)	1581	3177	9263	103
H (8)	1956	4028	9222	102
H (9)	2180	3371	8767	116
H (10)	2024	1936	8343	91
H (12)	1277	-420	9193	66
H (13)	1498	-406.0000	10009	77
H (14)	1976	-186	10369	92
H (15)	2229	9896	83	9896
H (16)	2006	-34	9076	71
H (18)	763	-1453	8161	73
H (19)	629	-2841	8461	82
H (20)	958	-3895	8947	84
H (21)	1425	-3626.9998	9119	82
H (22)	1957	-2226	8818	70
H (24)	1155	-2597.9998	7676	73
H (25)	927	-3835	7155	83
H (26)	548	-3515	6466	96
H (27)	374	-1923.0001	6309	91
H (28)	599	-683	6829	76
H (30)	1502	3491	8045	81
H (31)	1340	4738	8382	95
H (32)	889	5273	8008	92
H (33)	600	4589	7291	82
H (34)	761	3313	6959	73
H (36)	1371	4215	6863	73
H (37)	1217	5766	6587	88
H (38)	804	5972	5921	99
H (39)	563	4605	5527	93
H (40)	708	3036	5809	72
H (42)	1353	2682	5834	73
H (43)	937	2675	5036	84
H (44)	937	1673	4505	88
H (45)	678	658	4789	81
H (46)	774	604	5601	66
H (48)	1114	-1556	6610	70
H (49)	1284	-2770	6291	79
H (50)	1547	-2441	5847	77
H (51)	1640	-822	5745	69
H (52)	1480	432	6071	67
H (53A)	2859	-4243	8826	95
H (53B)	2775	-5347	8658	95
H (54A)	2306	-4953	8478	99
H (54B)	2493	-4774	9030	99
H (55A)	2129	-2635	8797	113
H (55B)	2123	-3730	8973	113
H (56A)	1870	-4241	8187	107
H (56B)	1709	-3378	8319	107
H (57A)	1566	-1955	7681	103
H (57B)	1817	-1736	8175	103
H (58A)	1835	-1514	7268	91
H (58B)	1813	-634	7592	91
H (59A)	2223	-897	8475	93
H (59B)	2202	35	8144	93
H (60A)	2640	-400	8132	97
H (60B)	2667	-160	8662	97
H (61A)	3040	-2254	8879	95
H (61B)	3068	-1098	8846	95
H (62A)	3004	-1210	8065	95
H (62B)	3254	-1900	8378	95

H (63A)	2814	-4496	7647	87
H (63B)	2992	-5021	8139	87
H (64A)	3143	-3494.0002	8505	88
H (64B)	3222	-3598	8052	88
H (65A)	2870	-3120	7304	96
H (65B)	3061	-2168	7472	96
H (66A)	2664	-1216	7353	96
H (66B)	2645	-1720.9999	6870	96
H (67A)	2439	-3507	6825	101
H (67B)	2257	-2694.9998	6457	101
H (68A)	1902	-2919	6735	96
H (68B)	1965	-3912	6518	96
H (69A)	1937	-4767	7548	87
H (69B)	1755	-4621	6995	87
H (70A)	1644	-3021	7143	98
H (70B)	1544	-3801	7431	98
H (71A)	410	2451	6251	84
H (71B)	575	1441	6335	84
H (72A)	356	893	6832	80
H (72B)	523	1878	7036	80
H (73A)	190	3396	6627	95
H (73B)	289	3172	7185	95
H (74A)	-181.0000	3003	7070	101
H (74B)	-109	4084	6955	101
H (75A)	-702.0001	3697	5944	110
H (75B)	-592	4227	6449	110
H (76A)	-662	2848	6806	115
H (76B)	-942	3138	6372	115
H (77A)	-886	575	6358	101
H (77B)	-908	1372	6723	101
H (78A)	-427	1411	7110	96
H (78B)	-541	334	7118	96
H (79A)	-523	-693.0001	6431	128
H (79B)	-265	-814	6925	128
H (80A)	37	-640	6579	92
H (80B)	-191.0000	-1408	6264	92
H (81A)	-171	-52	5359	87
H (81B)	-28.0000	-972	5683	87
H (82A)	320	12	6197	85
H (82B)	305	138	5668	85
H (83A)	38	1329	5195	84
H (83B)	320	1912	5459	84
H (84A)	78	3168	5653	101
H (84B)	-35	3023	5090	101
H (85A)	-413	1534	4871	110
H (85B)	-511	2609	4666	110
H (86A)	-823	2632	5053	122
H (86B)	-892	1736	4686	122
H (87A)	-917.9999	496	5608	98
H (87B)	-1104	1116	5153	98
H (88A)	-1003	2542	5624	109
H (88B)	-1164	1751	5802	109
H (89A)	2672	-1076	9346	173
H (89B)	2452	-1439.9999	9555	173
H (90A)	2825	-185	9962	153
H (90B)	2678	-823	10231	153
H (92A)	3199	-2205	9969	181
H (92B)	3097	-2745.0002	10336	181
H (93A)	2676	-2856	9818	137
H (93B)	2808	-2648	9432	137
H (94A)	2454	1493	9010	348
H (94B)	2552	671	9422	348
H (95A)	2432	2104	9615	445
H (95B)	2716	1641	9949	445
H (97A)	3059	2764	9364	396
H (97B)	3183	2201	9871	396
H (98A)	2846	1326	9002	229
H (98B)	2963	778	9504	229

H (99A)	-72	-4935	6114	349
H (99B)	-273	-5299	5597	349
H (10A)	-84	-4609	5301	261
H (10B)	155	-4511	5824	261
H (10A)	-477	-3252	5223	217
H (10B)	-382.0000	-2632.0002	5707	217
H (10C)	3811	16	10526	330
H (10D)	3853	1176	10459	330
H (10E)	3543	1305	9958	613
H (10F)	3458	491	10235	613
H (10C)	3969	879	9818	359
H (10D)	3999	-252	9967	359
H (10E)	-5	-2555	7027	165
H (10F)	255	-2297	7514	165
H (10G)	197	-4002	7122	181
H (10H)	364	-3844	7882	181
H (10G)	-587	-4326	5625	339
H (10H)	-376	-3892	6127	339
H (10I)	3339	-505.0000	9651	497
H (10J)	3254	552	9397	497

11) Complexe de Ru II-35

Table 1. Crystal data for II-35

Molecular formula	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> P <sub>4</sub> RuSn <sub>2</sub>
Molecular weight	1709.18
Crystal habit	green cube
Crystal dimensions(mm)	0.16x0.16x0.16
Crystal system	monoclinic
Space group	P21/c
a(Å)	13.36690(10)
b(Å)	52.3062(3)
c(Å)	12.59120(10)
α(°)	90.00
β(°)	115.8570(10)
γ(°)	90.00
V(Å <sup>3</sup> )	7922.06(10)
Z	4

d(g·cm <sup>-3</sup> )	1.433
F(000)	3440
μ(cm <sup>-1</sup> )	1.040
Absorption corrections	multiple scans ; 0.8512 min, 0.8512 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(10)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	28.70
HKL ranges	-18 18 ; -69 70 ; -17 17
Reflections measured	32603
Unique data	18771
Rint	0.0302
Reflections used	13381
Criterion >2sigma(I)	
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	963
Reflections / parameter	13
wR2	0.1237
R1	0.0454
Weights a, b	0.0701 ; 0.0000
GoF	1.015
difference peak / hole (e Å <sup>-3</sup> )	1.72 (0.113) / -0.976(0.113)

Table 2. Atomic Coordinates (A x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>-3</sup>) for II-35

atom	x	y	z	U (eq)
Cl(1)	4606(1)	-2273(1)	3503(2)	94 (1)
Cl(2)	3352(2)	-2233(1)	4838(2)	114 (1)
Cl(3)	2277(1)	-2289(2)	2289(2)	118 (1)
C(89)	3460(4)	-2128(1)	3561(5)	74 (2)
Sn(1)	9654(1)	-1129(1)	2927(1)	23 (1)
Sn(2)	6812(1)	-1325(1)	4780(1)	25 (1)
Ru(1)	8373(1)	-1249(1)	4016(1)	20 (1)
P(1)	9750(1)	-1396(1)	5721(1)	23 (1)
P(2)	8524(1)	-1668(1)	3553(1)	24 (1)
P(3)	6975(1)	-1076(1)	2361(1)	24 (1)
P(4)	8468(1)	-834(1)	4532(1)	23 (1)
C(1)	10181(3)	-1704(1)	5732(3)	24 (1)
C(2)	9559(3)	-1842(1)	4651(3)	25 (1)
C(3)	6778(3)	-753(1)	2446(3)	26 (1)
C(4)	7505(3)	-629(1)	3531(3)	25 (1)
C(5)	10594(3)	-1248(1)	7121(3)	25 (1)
C(6)	10087(3)	-1148(1)	7783(3)	31 (1)
C(7)	10720(4)	-1041(1)	8885(3)	44 (1)
C(8)	11841(4)	-1035(1)	9295(3)	44 (1)
C(9)	12363(3)	-1130(1)	8670(3)	42 (1)
C(10)	11750(3)	-1237(1)	7576(3)	32 (1)
C(11)	11110(3)	-1828(1)	6750(3)	27 (1)
C(12)	11995(3)	-1941(1)	6603(3)	33 (1)
C(13)	12867(3)	-2053(1)	7548(4)	42 (1)
C(14)	12874(3)	-2060(1)	8637(3)	43 (1)
C(15)	12004(3)	-1953(1)	8807(3)	40 (1)
C(16)	11123(3)	-1840(1)	7855(3)	32 (1)
C(17)	9732(3)	-2115(1)	4518(3)	26 (1)
C(18)	10098(3)	-2202(1)	3698(3)	33 (1)
C(19)	10265(3)	-2458(1)	3576(3)	39 (1)
C(20)	10042(3)	-2639(1)	4264(4)	39 (1)
C(21)	9690(3)	-2558(1)	5092(4)	41 (1)
C(22)	9547(3)	-2298(1)	5230(3)	37 (1)
C(23)	7706(3)	-1899(1)	2421(3)	28 (1)
C(24)	7846(3)	-1931(1)	1414(3)	40 (1)
C(25)	7215(4)	-2106(1)	564(4)	56 (1)
C(26)	6432(4)	-2248(1)	727(5)	65 (2)
C(27)	6276(4)	-2218(1)	1732(5)	57 (1)
C(28)	6928(3)	-2047(1)	2597(4)	41 (1)
C(29)	6114(3)	-1204(1)	904(3)	27 (1)
C(30)	5785(3)	-1455(1)	846(3)	36 (1)
C(31)	5165(3)	-1571(1)	-233(4)	47 (1)
C(32)	4887(3)	-1435(1)	-1257(3)	45 (1)
C(33)	5227(3)	-1185(1)	-1221(3)	38 (1)
C(34)	5851(3)	-1068(1)	-142(3)	34 (1)
C(35)	5971(3)	-603(1)	1419(3)	27 (1)
C(36)	4840(3)	-654(1)	952(3)	36 (1)
C(37)	4112(3)	-524(1)	-65(4)	44 (1)
C(38)	4507(4)	-348(1)	-606(4)	52 (1)
C(39)	5634(3)	-293(1)	-123(3)	45 (1)
C(40)	6376(3)	-421(1)	894(3)	34 (1)
C(41)	7372(3)	-355(1)	3746(3)	27 (1)
C(42)	6326(3)	-259(1)	3524(3)	38 (1)
C(43)	6181(4)	-7(1)	3729(4)	52 (1)
C(44)	7090(5)	159(1)	4146(4)	58 (1)
C(45)	8127(4)	68(1)	4369(4)	44 (1)
C(46)	8269(3)	-186(1)	4172(3)	33 (1)
C(47)	9385(3)	-666(1)	5857(3)	25 (1)
C(48)	9009(3)	-527(1)	6550(3)	31 (1)
C(49)	9758(3)	-398(1)	7531(3)	35 (1)
C(50)	10870(4)	-408(1)	7821(3)	41 (1)
C(51)	11267(3)	-551(1)	7168(3)	35 (1)

C (52)	10527(3)	-681(1)	6188(3)	28(1)
C (53)	9484(3)	-750(1)	2156(3)	26(1)
C (54)	9743(3)	-528(1)	2831(3)	30(1)
C (55)	9651(3)	-289(1)	2309(3)	36(1)
C (56)	9296(3)	-267(1)	1104(4)	42(1)
C (57)	9043(4)	-487(1)	438(3)	44(1)
C (58)	9131(3)	-721(1)	944(3)	37(1)
C (59)	11406(3)	-1155(1)	4110(3)	28(1)
C (60)	12082(3)	-941(1)	4431(3)	34(1)
C (61)	13218(3)	-965(1)	5192(3)	42(1)
C (62)	13680(3)	-1197(1)	5599(3)	38(1)
C (63)	13018(3)	-1414(1)	5284(3)	40(1)
C (64)	11893(3)	-1394(1)	4558(3)	34(1)
C (65)	9442(3)	-1371(1)	1442(3)	28(1)
C (66)	10273(3)	-1534(1)	1470(3)	34(1)
C (67)	10108(3)	-1692(1)	526(4)	44(1)
C (68)	9111(3)	-1689(1)	-487(3)	43(1)
C (69)	8274(3)	-1526(1)	-540(3)	41(1)
C (70)	8444(3)	-1368(1)	418(3)	32(1)
C (71)	6906(3)	-1660(1)	5842(3)	28(1)
C (72)	7656(3)	-1859(1)	6071(3)	38(1)
C (73)	7618(4)	-2073(1)	6702(4)	46(1)
C (74)	6824(3)	-2090(1)	7125(3)	41(1)
C (75)	6073(4)	-1896(1)	6910(4)	45(1)
C (76)	6102(3)	-1684(1)	6267(4)	41(1)
C (77)	5121(3)	-1378(1)	3430(3)	29(1)
C (78)	4856(3)	-1601(1)	2805(4)	45(1)
C (79)	3801(4)	-1647(1)	1902(4)	55(1)
C (80)	2984(3)	-1464(1)	1634(3)	47(1)
C (81)	3225(4)	-1245(1)	2273(4)	52(1)
C (82)	4289(3)	-1196(1)	3149(3)	39(1)
C (83)	6644(3)	-1013(1)	5825(3)	29(1)
C (84)	7013(3)	-1037(1)	7043(3)	35(1)
C (85)	6886(3)	-843(1)	7708(3)	45(1)
C (86)	6366(3)	-616(1)	7185(4)	48(1)
C (87)	6002(3)	-586(1)	5997(4)	41(1)
C (88)	6136(3)	-780(1)	5316(3)	35(1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for **II-35**

Cl (1)-C (89)	1.740(6)	Cl (2)-C (89)	1.764(6)
Cl (3)-C (89)	1.742(6)	Sn (1)-C (59)	2.163(3)
Sn (1)-C (65)	2.169(3)	Sn (1)-C (53)	2.176(3)
Sn (1)-Ru (1)	2.6929(3)	Sn (2)-C (83)	2.169(4)
Sn (2)-C (71)	2.172(4)	Sn (2)-C (77)	2.174(3)
Sn (2)-Ru (1)	2.6814(3)	Ru (1)-F (4)	2.255(1)
Ru (1)-P (1)	2.267(1)	Ru (1)-P (3)	2.293(1)
Ru (1)-P (2)	2.301(1)	P (1)-C (1)	1.711(4)
P (1)-C (5)	1.801(3)	P (2)-C (2)	1.728(3)
P (2)-C (23)	1.822(4)	P (3)-C (3)	1.719(4)
P (3)-C (29)	1.817(3)	P (4)-C (4)	1.724(3)
P (4)-C (47)	1.809(3)	C (1)-C (2)	1.441(5)
C (1)-C (1)	1.488(4)	C (2)-C (17)	1.466(5)
C (3)-C (4)	1.439(5)	C (3)-C (35)	1.494(4)
C (4)-C (41)	1.488(5)	C (5)-C (6)	1.386(5)
C (5)-C (10)	1.395(5)	C (6)-C (7)	1.389(5)
C (7)-C (8)	1.356(6)	C (8)-C (9)	1.355(6)
C (9)-C (10)	1.376(5)	C (11)-C (16)	1.385(5)
C (11)-C (12)	1.403(5)	C (12)-C (13)	1.381(5)
C (13)-C (14)	1.367(6)	C (14)-C (15)	1.390(6)
C (15)-C (16)	1.392(5)	C (17)-C (18)	1.397(5)
C (17)-C (22)	1.404(5)	C (18)-C (19)	1.380(5)
C (19)-C (20)	1.398(6)	C (20)-C (21)	1.384(6)
C (21)-C (22)	1.395(6)	C (23)-C (24)	1.371(5)
C (23)-C (28)	1.390(5)	C (24)-C (25)	1.384(5)

1.370(7)	C (26)-C (27)	1.378(7)
1.384(6)	C (29)-C (30)	1.375(5)
1.400(5)	C (30)-C (34)	1.385(5)
1.375(6)	C (32)-C (33)	1.378(6)
1.388(5)	C (35)-C (36)	1.388(5)
1.394(5)	C (36)-C (37)	1.402(5)
1.379(6)	C (38)-C (39)	1.386(6)
1.403(5)	C (41)-C (46)	1.392(5)
1.395(5)	C (42)-C (43)	1.372(6)
1.395(7)	C (44)-C (45)	1.374(6)
1.380(6)	C (47)-C (48)	1.390(5)
1.397(5)	C (48)-C (49)	1.381(5)
1.368(6)	C (50)-C (51)	1.379(6)
1.378(5)	C (53)-C (54)	1.391(5)
1.396(5)	C (54)-C (55)	1.396(5)
1.382(5)	C (56)-C (57)	1.377(6)
1.357(5)	C (59)-C (60)	1.386(5)
1.406(5)	C (60)-C (61)	1.404(5)
1.357(6)	C (62)-C (63)	1.386(6)
1.382(5)	C (65)-C (66)	1.388(5)
1.394(5)	C (66)-C (67)	1.386(5)
1.386(6)	C (68)-C (69)	1.383(6)
1.397(5)	C (71)-C (72)	1.386(5)
1.400(5)	C (72)-C (73)	1.388(6)
1.382(6)	C (74)-C (75)	1.370(6)
1.387(6)	C (77)-C (78)	1.366(6)
1.388(5)	C (78)-C (79)	1.393(6)
1.380(6)	C (80)-C (81)	1.354(6)
1.392(6)	C (83)-C (84)	1.397(5)
1.406(5)	C (84)-C (85)	1.372(6)
1.386(6)	C (86)-C (87)	1.366(6)
1.392(5)		

108.6(4)	Cl (1)-C (89)-Cl (2)	109.0(3)
111.1(3)	C (59)-Sn (1)-C (65)	104.6(1)
103.6(1)	C (65)-Sn (1)-C (53)	101.3(1)
111.9(1)	C (65)-Sn (1)-Ru (1)	115.5(1)
118.2(1)	C (83)-Sn (2)-C (71)	103.1(1)
102.8(1)	C (71)-Sn (2)-C (77)	98.1(1)
114.1(1)	C (83)-Sn (2)-Ru (1)	119.7(1)
116.4(1)	P (4)-Ru (1)-P (1)	97.65(3)
78.55(3)	P (1)-Ru (1)-P (3)	176.01(3)
172.36(3)	P (1)-Ru (1)-P (2)	78.00(3)
105.91(3)	P (4)-Ru (1)-Sn (2)	89.67(2)
92.71(2)	P (3)-Ru (1)-Sn (2)	86.09(2)
96.76(2)	P (4)-Ru (1)-Sn (1)	87.38(2)
97.30(2)	P (3)-Ru (1)-Sn (1)	83.81(2)
86.97(2)	Sn (2)-Ru (1)-Sn (1)	169.86(1)
109.4(2)	C (1)-P (1)-Ru (1)	117.3(1)
133.2(1)	C (2)-P (2)-C (23)	106.0(2)
115.3(1)	C (23)-P (2)-Ru (1)	137.7(1)
112.2(2)	C (3)-P (3)-Ru (1)	114.8(1)
132.7(1)	C (4)-P (4)-C (47)	111.3(2)
117.2(1)	C (47)-P (4)-Ru (1)	131.5(1)
121.0(3)	C (2)-C (1)-P (1)	114.3(2)
124.7(3)	C (1)-C (2)-C (17)	122.7(3)
115.0(3)	C (17)-C (2)-P (2)	122.1(2)
121.3(5)	C (4)-C (3)-P (3)	116.2(2)
122.3(3)	C (3)-C (4)-C (41)	121.5(3)
113.3(3)	C (41)-C (4)-P (4)	125.2(2)
118.7(3)	C (6)-C (5)-P (1)	119.3(3)
122.0(3)	C (5)-C (6)-C (7)	120.6(4)
118.7(4)	C (9)-C (8)-C (7)	122.3(4)
119.8(4)	C (9)-C (10)-C (5)	119.9(4)
118.1(3)	C (16)-C (11)-C (1)	121.6(3)
120.3(3)	C (13)-C (12)-C (11)	120.5(4)
120.6(4)	C (13)-C (14)-C (15)	120.2(3)



C (14) -C (15)-C (16)	119.2 (4)	C (11)-C (16)-C (15)	121.3 (4)	C (2)	23 (2)	19 (2)	28 (2)	2 (1)	8 (1)	-2 (1)
C (18) -C (17)-C (22)	117.9 (3)	C (18) -C (17) -C (2)	121.6 (3)	C (3)	23 (2)	28 (2)	26 (2)	6 (2)	10 (1)	3 (2)
C (22) -C (17) -C (2)	120.5 (3)	C (19) -C (18) -C (17)	121.5 (4)	C (4)	23 (2)	20 (2)	30 (2)	0 (1)	12 (1)	0 (1)
C (18) -C (19) -C (20)	120.0 (4)	C (21) -C (20) -C (19)	120.6 (4)	C (5)	27 (2)	19 (2)	23 (2)	2 (1)	6 (1)	2 (1)
C (20) -C (21) -C (22)	120.2 (4)	C (21) -C (22) -C (17)	120.7 (4)	C (6)	37 (2)	27 (2)	28 (2)	2 (2)	12 (2)	1 (2)
C (24) -C (23) -C (28)	119.5 (4)	C (24) -C (23) -P (2)	121.8 (3)	C (7)	61 (3)	40 (3)	31 (2)	-10 (2)	21 (2)	-3 (2)
C (28) -C (23) -P (2)	118.7 (3)	C (23) -C (24) -C (25)	120.9 (4)	C (8)	53 (3)	42 (3)	24 (2)	-3 (2)	4 (2)	1 (2)
C (26) -C (25) -C (24)	119.5 (4)	C (25) -C (26) -C (27)	120.4 (4)	C (9)	36 (2)	35 (3)	36 (2)	-6 (2)	-2 (2)	-5 (2)
C (26) -C (27) -C (28)	120.1 (5)	C (27) -C (28) -C (23)	119.5 (4)	C (10)	28 (2)	27 (2)	34 (2)	-3 (2)	9 (2)	1 (2)
C (30) -C (29) -P (3)	119.4 (3)	C (30) -C (29) -P (3)	116.9 (3)	C (11)	27 (2)	20 (2)	24 (2)	2 (1)	3 (1)	2 (2)
C (34) -C (29) -P (3)	123.5 (3)	C (29) -C (30) -C (31)	120.7 (4)	C (12)	33 (2)	27 (2)	34 (2)	1 (2)	11 (2)	5 (2)
C (32) -C (31) -C (30)	119.6 (4)	C (31) -C (32) -C (33)	120.6 (4)	C (13)	27 (2)	38 (3)	47 (2)	1 (2)	3 (2)	8 (2)
C (32) -C (33) -C (34)	119.9 (4)	C (33) -C (34) -C (29)	119.6 (4)	C (14)	39 (2)	33 (3)	39 (2)	9 (2)	-6 (2)	5 (2)
C (36) -C (35) -C (40)	120.4 (3)	C (36) -C (35) -C (3)	120.5 (3)	C (15)	41 (2)	39 (3)	27 (2)	5 (2)	2 (2)	-7 (2)
C (40) -C (35) -C (3)	119.0 (3)	C (35) -C (36) -C (37)	119.2 (4)	C (16)	36 (2)	26 (2)	31 (2)	6 (2)	12 (2)	-1 (2)
C (38) -C (37) -C (36)	120.8 (4)	C (37) -C (38) -C (39)	119.9 (4)	C (17)	22 (2)	22 (2)	24 (2)	-1 (1)	2 (1)	1 (1)
C (38) -C (39) -C (40)	120.1 (4)	C (35) -C (40) -C (39)	119.6 (4)	C (18)	40 (2)	27 (2)	31 (2)	-2 (2)	15 (2)	0 (2)
C (46) -C (41) -C (42)	118.0 (4)	C (46) -C (41) -C (4)	122.0 (3)	C (19)	46 (2)	31 (3)	40 (2)	-6 (2)	20 (2)	5 (2)
C (42) -C (41) -C (4)	120.0 (3)	C (43) -C (42) -C (41)	121.3 (4)	C (20)	46 (2)	14 (2)	50 (2)	-3 (2)	13 (2)	7 (2)
C (42) -C (43) -C (44)	119.7 (4)	C (45) -C (44) -C (43)	119.9 (4)	C (21)	46 (2)	25 (2)	51 (2)	5 (2)	22 (2)	-1 (2)
C (44) -C (45) -C (46)	120.1 (4)	C (45) -C (46) -C (41)	121.1 (4)	C (22)	41 (2)	29 (2)	44 (2)	6 (2)	22 (2)	7 (2)
C (48) -C (47) -C (52)	119.3 (3)	C (48) -C (47) -P (4)	123.2 (3)	C (23)	28 (2)	16 (2)	28 (2)	1 (1)	1 (1)	3 (1)
C (52) -C (47) -P (4)	117.5 (3)	C (49) -C (48) -C (47)	119.9 (3)	C (24)	49 (2)	31 (3)	33 (2)	-5 (2)	11 (2)	-6 (2)
C (50) -C (49) -C (48)	120.0 (4)	C (49) -C (50) -C (51)	121.2 (4)	C (25)	74 (3)	46 (3)	34 (2)	-18 (2)	11 (2)	-9 (3)
C (52) -C (51) -C (50)	119.3 (4)	C (51) -C (52) -C (47)	120.3 (3)	C (26)	55 (3)	49 (4)	60 (3)	-23 (3)	-4 (3)	-8 (2)
C (54) -C (53) -C (58)	116.8 (3)	C (54) -C (53) -Sn (1)	122.6 (2)	C (27)	45 (3)	32 (3)	81 (4)	-9 (2)	14 (2)	-13 (2)
C (56) -C (53) -Sn (1)	120.6 (3)	C (53) -C (54) -C (55)	121.0 (3)	C (28)	38 (2)	31 (3)	49 (2)	-2 (2)	14 (2)	-1 (2)
C (56) -C (55) -C (54)	120.4 (4)	C (57) -C (56) -C (55)	118.5 (4)	C (29)	21 (2)	24 (2)	27 (2)	2 (1)	3 (1)	4 (1)
C (58) -C (57) -C (56)	121.1 (4)	C (57) -C (58) -C (53)	122.2 (4)	C (30)	32 (2)	30 (2)	31 (2)	-1 (2)	0 (2)	-2 (2)
C (60) -C (59) -C (64)	118.2 (3)	C (60) -C (59) -Sn (1)	121.6 (3)	C (31)	44 (2)	32 (3)	46 (2)	-5 (2)	4 (2)	-5 (2)
C (64) -C (59) -Sn (1)	120.3 (3)	C (59) -C (60) -C (61)	119.9 (4)	C (32)	34 (2)	54 (3)	30 (2)	-12 (2)	0 (2)	2 (2)
C (62) -C (61) -C (60)	121.2 (4)	C (61) -C (62) -C (63)	119.7 (4)	C (33)	36 (2)	42 (3)	29 (2)	1 (2)	7 (2)	9 (2)
C (64) -C (63) -C (62)	120.0 (4)	C (63) -C (64) -C (59)	120.9 (4)	C (34)	37 (2)	33 (3)	25 (2)	1 (2)	8 (2)	3 (2)
C (66) -C (65) -C (70)	117.5 (3)	C (66) -C (65) -Sn (1)	122.2 (3)	C (35)	26 (2)	22 (2)	27 (2)	2 (1)	5 (1)	4 (2)
C (70) -C (65) -Sn (1)	120.3 (3)	C (67) -C (66) -C (65)	121.3 (3)	C (36)	29 (2)	34 (3)	35 (2)	2 (2)	7 (2)	6 (2)
C (68) -C (67) -C (66)	120.6 (4)	C (69) -C (68) -C (67)	119.1 (4)	C (37)	28 (2)	40 (3)	46 (2)	4 (2)	0 (2)	11 (2)
C (68) -C (69) -C (70)	119.9 (4)	C (65) -C (70) -C (69)	121.5 (4)	C (38)	56 (3)	33 (3)	35 (2)	5 (2)	-6 (2)	16 (2)
C (72) -C (71) -C (76)	117.4 (3)	C (72) -C (71) -Sn (2)	125.2 (3)	C (39)	56 (3)	39 (3)	37 (2)	11 (2)	13 (2)	2 (2)
C (76) -C (71) -Sn (2)	117.3 (3)	C (71) -C (72) -C (73)	121.5 (4)	C (40)	37 (2)	26 (2)	33 (2)	5 (2)	10 (2)	2 (2)
C (74) -C (73) -C (72)	119.9 (4)	C (75) -C (74) -C (73)	119.7 (4)	C (41)	32 (2)	22 (2)	29 (2)	3 (2)	13 (2)	4 (2)
C (74) -C (75) -C (76)	120.3 (4)	C (75) -C (76) -C (71)	121.1 (4)	C (42)	38 (2)	29 (2)	44 (2)	2 (2)	16 (2)	6 (2)
C (78) -C (77) -C (82)	117.6 (3)	C (78) -C (77) -Sn (2)	118.6 (3)	C (43)	58 (3)	33 (3)	70 (3)	5 (2)	32 (2)	16 (2)
C (82) -C (77) -Sn (2)	123.8 (3)	C (77) -C (78) -C (79)	122.2 (4)	C (44)	89 (4)	19 (3)	74 (3)	-1 (2)	43 (3)	8 (3)
C (80) -C (79) -C (78)	119.4 (5)	C (81) -C (80) -C (79)	118.9 (4)	C (45)	52 (3)	27 (3)	51 (2)	-2 (2)	21 (2)	-5 (2)
C (80) -C (81) -C (82)	121.7 (4)	C (77) -C (82) -C (81)	120.1 (4)	C (46)	39 (2)	22 (2)	38 (2)	3 (2)	17 (2)	1 (2)
C (84) -C (83) -C (88)	116.6 (3)	C (84) -C (83) -Sn (2)	121.2 (3)	C (47)	31 (2)	18 (2)	24 (2)	1 (1)	9 (1)	-3 (1)
C (84) -C (83) -Sn (2)	122.2 (3)	C (85) -C (84) -C (83)	121.7 (4)	C (48)	37 (2)	22 (2)	31 (2)	-2 (2)	13 (2)	-1 (2)
C (84) -C (85) -C (86)	120.8 (4)	C (87) -C (86) -C (85)	119.2 (4)	C (49)	46 (2)	27 (2)	26 (2)	-4 (2)	11 (2)	4 (2)
C (86) -C (87) -C (88)	120.5 (4)	C (87) -C (88) -C (83)	121.3 (4)	C (50)	54 (3)	25 (2)	27 (2)	-3 (2)	3 (2)	-6 (2)

Table 4. Anisotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for II-35

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cl (1)	81 (1)	87 (1)	127 (1)	45 (1)	58 (1)	35 (1)
Cl (2)	132 (2)	119 (2)	117 (1)	-41 (1)	79 (1)	-41 (1)
Cl (3)	78 (1)	123 (2)	113 (1)	48 (1)	3 (1)	-11 (1)
C (89)	60 (3)	62 (4)	91 (4)	6 (3)	25 (3)	5 (3)
Sn (1)	23 (1)	22 (1)	24 (1)	-1 (1)	9 (1)	0 (1)
Sn (2)	24 (1)	24 (1)	26 (1)	2 (1)	10 (1)	0 (1)
Ru (1)	20 (1)	17 (1)	20 (1)	0 (1)	6 (1)	0 (1)
F (1)	22 (1)	21 (1)	21 (1)	0 (1)	4 (1)	2 (1)
P (2)	28 (1)	19 (1)	21 (1)	-1 (1)	6 (1)	1 (1)
P (3)	22 (1)	21 (1)	22 (1)	1 (1)	4 (1)	0 (1)
P (4)	24 (1)	19 (1)	22 (1)	-1 (1)	7 (1)	1 (1)
C (1)	23 (2)	19 (2)	26 (2)	3 (1)	7 (1)	3 (1)

C(70)	36(2)	28(2)	32(2)	2(2)	13(2)	5(2)
C(71)	30(2)	22(2)	32(2)	2(2)	13(2)	1(2)
C(72)	33(2)	43(3)	37(2)	4(2)	16(2)	3(2)
C(73)	56(3)	34(3)	45(2)	12(2)	20(2)	11(2)
C(74)	56(3)	28(3)	35(2)	4(2)	16(2)	-9(2)
C(75)	55(3)	38(3)	57(3)	2(2)	38(2)	-5(2)
C(76)	44(2)	27(2)	66(3)	11(2)	35(2)	4(2)
C(77)	25(2)	31(2)	29(2)	4(2)	11(2)	-1(2)
C(78)	32(2)	34(3)	55(3)	-4(2)	5(2)	-2(2)
C(79)	50(3)	41(3)	52(3)	-6(2)	2(2)	-5(2)
C(80)	36(2)	58(3)	32(2)	7(2)	2(2)	-9(2)
C(81)	38(2)	63(4)	45(3)	7(2)	8(2)	16(2)
C(82)	32(2)	41(3)	35(2)	2(2)	7(2)	3(2)
C(83)	27(2)	28(2)	32(2)	-2(2)	13(2)	-1(2)
C(84)	35(2)	35(3)	34(2)	0(2)	13(2)	-1(2)
C(85)	47(2)	58(3)	31(2)	-12(2)	18(2)	-10(2)
C(86)	47(3)	46(3)	59(3)	-21(2)	32(2)	-5(2)
C(87)	38(2)	27(3)	59(3)	-3(2)	23(2)	2(2)
C(88)	36(2)	32(2)	36(2)	0(2)	16(2)	-1(2)

-----  
The anisotropic displacement factor exponent takes the form  
2 pi^2 [h^2a\*^2U(11) +...+ 2hka\*b\*U(12)]  
-----

Table 5. Hydrogen Coordinates (A x 10^4) and equivalent isotropic displacement parameters (A^2 x 10^3) for **II-35**

atom	x	y	z	U(eq)
H(89)	3561	-1938	3597	170(40)
H(6)	9300	-1152	7481	50(10)
H(7)	10373	-973	9341	50(10)
H(8)	12276	-961	10046	70(10)
H(9)	13151	-1124	8987	60(10)
H(10)	12113	-1302	7131	40(10)
H(12)	11993	-1940	5848	14(8)
H(13)	13467	-2125	7440	40(10)
H(14)	13477	-2138	9279	50(10)
H(15)	12010	-1956	9565	40(10)
H(16)	10519	-1770	7965	30(10)
H(18)	10235	-2081	3212	30(10)
H(19)	10531	-2512	3025	40(10)
H(20)	10132	-2816	4164	50(10)
H(21)	9545	-2679	5565	40(10)
H(22)	9322	-2243	5814	60(10)
H(24)	8383	-1830	1297	50(10)
H(25)	7325	-2129	126	80(20)
H(26)	5993	-2368	144	100(20)
H(27)	5719	-2314	1830	60(10)
H(28)	6846	-2031	3306	20(10)
H(30)	5985	-1549	1553	30(10)
H(31)	4932	-1743	-265	50(10)
H(32)	4457	-1514	-1997	50(10)
H(33)	5035	-1093	-1934	20(10)
H(34)	6097	-897	-114	40(10)
H(36)	4563	-776	1315	40(10)
H(37)	3336	-557	-386	60(10)
H(38)	4007	-264	-1307.0001	70(10)
H(39)	5904	-168	-482	40(10)
H(40)	7149	-385	1223	20(10)
H(42)	5701	-370	3225	30(10)
H(43)	5465	55	3589	40(10)
H(44)	6993	334	4276	70(10)
H(45)	8749	179	4659	30(10)
H(46)	8989	-247.0000	4330	16(8)
H(48)	8237	-521	6351	30(10)
H(49)	9502	-301	8004	50(10)

H(50)	11378	-314	8484	70(10)
H(51)	12043	-561	7393	50(10)
H(52)	10793	-781.0001	5736	30(10)
H(54)	9986	-540	3660	50(10)
H(55)	9834	-139	2786	60(10)
H(56)	9228	-104	745	40(10)
H(57)	8802	-476	-391	40(10)
H(58)	8946	-868	457	30(10)
H(60)	11777	-776.9999	4137	30(10)
H(61)	13672	-816	5425	40(10)
H(62)	14454	-1211	6098	30(10)
H(63)	13338	-1577	5567	80(20)
H(64)	11443	-1543	4358	50(10)
H(66)	10967	-1537	2150	40(10)
H(67)	10685	-1805	572	50(10)
H(68)	9003	-1796	-1136	60(10)
H(69)	7585	-1522	-1227	50(10)
H(70)	7867	-1256	369	50(10)
H(72)	8209	-1848	5790	30(10)
H(73)	8137	-2208	6843	50(10)
H(74)	6800	-2236	7562	30(10)
H(75)	5528	-1908	7202	40(10)
H(76)	5568	-1552	6114	70(10)
H(78)	5410	-1729.0001	2992	80(20)
H(79)	3646	-1803	1474	110(20)
H(80)	2263	-1491	1012	40(10)
H(81)	2655	-1122	2119	60(10)
H(82)	4446	-1037	3556	40(10)
H(84)	7361	-1191	7421	30(10)
H(85)	7156	-864	8537	40(10)
H(86)	6264	-484	7647	40(10)
H(87)	5654	-430	5632	40(10)
H(88)	5879	-754.9999	4491	13(8)

B. Structures cristallographiques du chapitre 3

1) Phosphinine **III-1**

Table 1. Crystal data for **III-1**

Molecular formula	C <sub>33</sub> H <sub>30</sub> PSi <sub>2</sub>
Molecular weight	392.61
Crystal habit	colorless block
Crystal dimensions (mm)	0.20x0.20x0.16
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> /n
a(Å)	12.0810(10)
b(Å)	17.5130(10)
c(Å)	12.3280(10)
α(°)	90.00
β(°)	118.0220(10)
γ(°)	90.00
V(Å <sup>3</sup> )	2302.5(3)
Z	4
d(g-cm <sup>-3</sup> )	1.133
F(000)	840
μ(cm <sup>-1</sup> )	0.228
Absorption corrections	multi-scan ; 0.9558 min, 0.9644 max
Diffractionmeter	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ(Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(1)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.01
HKL ranges	-16 16 ; -20 24 ; -17 17

Reflections measured 11250  
 Unique data 6684  
 Rint 0.0209  
 Reflections used 5111  
 Criterion >2sigma(I)  
 Refinement type Fsqd  
 Hydrogen atoms mixed  
 Parameters refined 241  
 Reflections / parameter 21  
 wR2 0.1197  
 R1 0.0410  
 Weights a, b 0.0620 ; 0.1790  
 GoF 1.076  
 difference peak / hole (e Å<sup>-3</sup>) 0.389(0.051) / -0.333(0.051)

Table 2. Atomic Coordinates (A x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>-3</sup>) for **III-1**

atom	x	y	z	U(eq)
P(1)	5585(1)	1691(1)	1228(1)	27(1)
Si(1)	3024(1)	2114(1)	1027(1)	26(1)
Si(2)	8303(1)	1447(1)	1706(1)	27(1)
C(1)	4607(1)	2425(1)	1222(1)	24(1)
C(2)	5019(1)	3189(1)	1400(1)	24(1)
C(3)	6189(1)	3410(1)	1544(1)	26(1)
C(4)	7114(1)	2926(1)	1558(1)	24(1)
C(5)	6975(1)	2125(1)	1449(1)	24(1)
C(6)	2853(2)	1061(1)	779(2)	28(1)
C(7)	2873(2)	2316(1)	2435(1)	43(1)
C(8)	1718(2)	2575(1)	-332(2)	46(1)
C(9)	4219(1)	3838(1)	1428(1)	27(1)
C(10)	4293(2)	4095(1)	2518(1)	36(1)
C(11)	3617(2)	4731(1)	2541(2)	41(1)
C(12)	2862(2)	5115(1)	1473(2)	42(1)
C(13)	2782(2)	4869(1)	392(2)	58(1)
C(14)	3459(2)	4232(1)	365(2)	51(1)
C(15)	8274(1)	3314(1)	706(1)	26(1)
C(16)	8640(1)	3279(1)	795(2)	34(1)
C(17)	9710(2)	3661(1)	942(2)	46(1)
C(18)	10410(2)	4081(1)	1989(2)	53(1)
C(19)	10045(2)	4128(1)	2891(2)	49(1)
C(20)	8962(1)	3750(1)	2753(1)	36(1)
C(21)	7840(2)	467(1)	1950(2)	39(1)
C(22)	8624(2)	1361(1)	366(2)	40(1)
C(23)	9763(1)	1741(1)	3104(1)	37(1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for **III-1**

P(1)-C(1)	1.744(1)	P(1)-C(5)	1.745(1)
Si(1)-C(1)	1.860(2)	Si(1)-C(7)	1.861(2)
Si(1)-C(6)	1.865(2)	Si(1)-C(7)	1.892(1)
Si(2)-C(23)	1.868(2)	Si(2)-C(22)	1.871(2)
Si(2)-C(21)	1.873(2)	Si(2)-C(5)	1.900(1)
C(1)-C(2)	1.410(2)	C(2)-C(3)	1.394(2)
C(2)-C(9)	1.502(2)	C(3)-C(4)	1.397(2)
C(4)-C(5)	1.410(2)	C(4)-C(15)	1.490(2)
C(9)-C(10)	1.380(2)	C(9)-C(14)	1.381(2)
C(10)-C(11)	1.389(2)	C(11)-C(12)	1.374(2)
C(12)-C(13)	1.361(3)	C(13)-C(14)	1.392(2)
C(15)-C(16)	1.388(2)	C(15)-C(20)	1.394(2)
C(16)-C(17)	1.389(2)	C(17)-C(18)	1.377(3)
C(18)-C(19)	1.377(3)	C(19)-C(20)	1.382(2)
C(1)-P(1)-C(5)	106.27(6)	C(8)-Si(1)-C(7)	110.15(8)
C(8)-Si(1)-C(6)	107.40(8)	C(7)-Si(1)-C(6)	106.84(8)
C(8)-Si(1)-C(1)	111.61(7)	C(7)-Si(1)-C(7)	111.29(7)
C(6)-Si(1)-C(1)	109.36(7)	C(23)-Si(2)-C(22)	109.82(8)
C(23)-Si(2)-C(21)	109.20(7)	C(22)-Si(2)-C(21)	105.66(7)

C(23)-Si(2)-C(5) 109.79(6) C(22)-Si(2)-C(5) 114.27(6)  
 C(21)-Si(2)-C(5) 107.91(6) C(2)-C(1)-P(1) 120.7(1)  
 C(2)-C(1)-Si(1) 123.7(1) F(1)-C(1)-Si(1) 115.58(7)  
 C(3)-C(2)-C(9) 123.1(1) C(1)-C(2)-C(9) 114.3(1)  
 C(1)-C(2)-C(1) 122.6(1) C(2)-C(3)-C(4) 126.2(1)  
 C(3)-C(4)-C(5) 122.9(1) C(3)-C(4)-C(15) 115.2(1)  
 C(5)-C(4)-C(15) 121.9(1) C(4)-C(5)-P(1) 120.8(1)  
 C(4)-C(5)-Si(2) 123.5(1) P(1)-C(5)-Si(2) 115.38(7)  
 C(10)-C(9)-C(14) 118.1(1) C(10)-C(9)-C(2) 121.4(1)  
 C(12)-C(11)-C(10) 120.3(1) C(9)-C(10)-C(11) 120.8(1)  
 C(12)-C(13)-C(14) 120.3(2) C(13)-C(12)-C(11) 119.5(1)  
 C(16)-C(15)-C(20) 118.9(1) C(16)-C(15)-C(4) 121.0(2)  
 C(20)-C(15)-C(4) 119.7(1) C(15)-C(16)-C(17) 120.2(2)  
 C(18)-C(17)-C(16) 120.2(2) C(17)-C(18)-C(19) 120.0(2)  
 C(18)-C(19)-C(20) 120.2(2) C(19)-C(20)-C(15) 120.4(2)

Table 4. Anisotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>-3</sup>) for **III-1**

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
P(1)	28(1)	20(1)	34(1)	-2(1)	16(1)	0(1)
Si(1)	25(1)	27(1)	28(1)	-3(1)	13(1)	-3(1)
Si(2)	31(1)	24(1)	30(1)	2(1)	17(1)	6(1)
C(1)	25(1)	24(1)	23(1)	0(1)	12(1)	0(1)
C(2)	26(1)	22(1)	26(1)	1(1)	13(1)	3(1)
C(3)	29(1)	20(1)	30(1)	-1(1)	14(1)	-1(1)
C(4)	24(1)	26(1)	24(1)	0(1)	12(1)	0(1)
C(5)	27(1)	24(1)	23(1)	0(1)	12(1)	1(1)
C(6)	44(1)	33(1)	73(1)	-10(1)	34(1)	-11(1)
C(7)	41(1)	58(1)	38(1)	-7(1)	24(1)	-10(1)
C(8)	32(1)	58(1)	40(1)	3(1)	11(1)	3(1)
C(9)	26(1)	21(1)	36(1)	0(1)	16(1)	1(1)
C(10)	35(1)	35(1)	38(1)	-3(1)	17(1)	6(1)
C(11)	44(1)	34(1)	52(1)	-9(1)	29(1)	2(1)
C(12)	43(1)	25(1)	72(1)	6(1)	38(1)	8(1)
C(13)	76(1)	49(1)	59(1)	23(1)	39(1)	36(1)
C(14)	70(1)	47(1)	41(1)	13(1)	30(1)	30(1)
C(15)	24(1)	22(1)	33(1)	4(1)	14(1)	2(1)
C(16)	36(1)	29(1)	43(1)	6(1)	24(1)	6(1)
C(17)	43(1)	41(1)	69(1)	14(1)	40(1)	10(1)
C(18)	31(1)	47(1)	84(1)	9(1)	29(1)	-3(1)
C(19)	33(1)	43(1)	62(1)	-5(1)	15(1)	-10(1)
C(20)	32(1)	34(1)	40(1)	-2(1)	15(1)	-3(1)
C(21)	51(1)	24(1)	48(1)	4(1)	28(1)	8(1)
C(22)	49(1)	38(1)	43(1)	0(1)	30(1)	9(1)
C(23)	33(1)	38(1)	37(1)	5(1)	14(1)	8(1)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form  
 $2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

Table 5. Hydrogen Coordinates (A x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>-3</sup>) for **III-1**

atom	x	y	z	U(eq)
H(3)	6376	3941	1643	31
H(6A)	2037	898	686	71
H(6B)	3523	800	1486	71
H(6C)	2910	930	33	71
H(7A)	2834	2869	2533	65
H(7B)	3600	2106	3154	65
H(7C)	2105	2079	2359	65
H(8A)	917	2360	-459.0000	68
H(8B)	1823	2481	-1062	68
H(8C)	1726	3125	-191.0000	68
H(10)	4812	3834	3261	43
H(11)	3678	4902	3298	49
H(12)	2399	5549	1490	51
H(13)	2262	5132	-349.0000	70
H(14)	3397	4066	-395.0000	61
H(16)	8157	2992	68	40

H(17)	9959	3633	318	55
H(18)	11145	4337	2090	64
H(19)	10525	4421	3610	59
H(20)	8731	3788	3375	43
H(21A)	7099	299	1203	58
H(21B)	7645	477	2637	58
H(21C)	8533	111	2136	58
H(22A)	9114	1803	348	59
H(22B)	7828	1345	-397	59
H(22C)	9097	892	444	59
H(23A)	10348	1311	3397	56
H(23B)	9553	1897	3748	56
H(23C)	10152	2170	2899	56

2) Anion de phosphinine [III-3][Li(EtO<sub>2</sub>)]

Table 1. Crystal data for [III-3][Li(EtO<sub>2</sub>)]  
Molecular formula C<sub>28</sub>H<sub>42</sub>LiOPSi<sub>2</sub>  
Molecular weight 488.71  
Crystal habit yellow needle  
Crystal dimensions (mm) 0.20x0.08x0.06  
Crystal system triclinic

Space group	P-1
a (Å)	9.318(5)
b (Å)	15.674(5)
c (Å)	20.668(5)
α (°)	87.490(5)
β (°)	86.390(5)
γ (°)	89.960(5)
V (Å <sup>3</sup> )	3010(2)
Z	4
d (g·cm <sup>-3</sup> )	1.079
F(000)	1056
μ (cm <sup>-1</sup> )	0.188
Absorption corrections	multiple scans ; 0.9634 min, 0.9888 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ (Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(10)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	18.85
HKL ranges	-8 8 ; -14 14 ; -18 18
Reflections measured	8637
Unique data	4709
Rint	0.0329
Reflections used	4008
Criterion	>2σ(I)
Refinement type	Full
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	613
Reflections / parameter	6
wR2	0.2134
R1	0.0816
Weights a, b	0.0396 ; 33.749
GoF	1.061
difference peak / hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.582(0.074) / -0.301(0.074)

TABLE 2. Atomic Coordinates (A x 10<sup>-4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>-3</sup>) for [III-3][Li(EtO<sub>2</sub>)]

atom	x	y	z	U (eq)
P(1)	7164(3)	6719(2)	1968(1)	32(1)
P(2)	-2021(3)	1567(2)	3069(1)	26(1)
Si(1)	7058(3)	6877(2)	3469(1)	33(1)

Si(2)	6070(3)	7732(2)	790(1)	32(1)
Si(3)	-1050(3)	2483(2)	4250(1)	31(1)
Si(4)	-2211(3)	1959(2)	1599(1)	30(1)
O(1)	3335(7)	8352(4)	2521(3)	37(2)
O(2)	1809(7)	3149(4)	2273(3)	45(2)
C(1)	6110(10)	6560(6)	2745(4)	25(2)
C(2)	4840(10)	6078(5)	2731(5)	21(2)
C(3)	4160(10)	5917(5)	2160(5)	23(2)
C(4)	4510(10)	6319(6)	1541(4)	25(2)
C(5)	5710(10)	6880(6)	1431(4)	28(2)
C(6)	7640(10)	5606(6)	1812(4)	36(3)
C(7)	8600(10)	6123(8)	3577(6)	62(4)
C(8)	7790(10)	7986(7)	3326(5)	53(3)
C(9)	5940(10)	6886(7)	4249(5)	42(3)
C(10)	4150(10)	5719(6)	3351(4)	22(2)
C(11)	4710(10)	4967(6)	3628(5)	33(3)
C(12)	4110(10)	4608(6)	4205(5)	39(3)
C(13)	2900(10)	4981(7)	4498(5)	41(3)
C(14)	2330(10)	5713(8)	4233(5)	42(3)
C(15)	2940(10)	6058(6)	3652(5)	35(3)
C(16)	3550(10)	6127(5)	1014(5)	25(2)
C(17)	2060(10)	6079(6)	1107(5)	32(3)
C(18)	1220(10)	5874(6)	597(6)	42(3)
C(19)	1860(10)	5692(6)	-7(5)	44(3)
C(20)	3340(10)	5718(6)	-104(5)	39(3)
C(21)	4170(10)	5950(6)	404(5)	33(3)
C(22)	4530(10)	7999(7)	284(5)	48(3)
C(23)	7680(10)	7453(8)	253(5)	59(3)
C(24)	6490(10)	8727(6)	1192(5)	52(3)
C(25)	3650(10)	9108(7)	3510(5)	53(3)
C(26)	4100(10)	9036(7)	2806(5)	42(3)
C(27)	1900(10)	8582(7)	2376(6)	58(3)
C(28)	1260(10)	7841(7)	2044(6)	56(3)
C(29)	-680(10)	1770(6)	3566(4)	23(2)
C(30)	580(10)	1293(5)	3419(4)	22(2)
C(31)	870(10)	897(5)	2829(4)	19(2)
C(32)	80(10)	1011(5)	2276(4)	21(2)
C(33)	-1230(10)	1472(5)	2280(4)	23(2)
C(34)	-2570(10)	430(5)	3270(5)	32(3)
C(35)	-2000(10)	1903(7)	4966(5)	53(3)
C(36)	-2300(10)	3342(6)	3988(5)	47(3)
C(37)	590(10)	3016(7)	4539(5)	43(3)
C(38)	1710(10)	1218(6)	3891(5)	24(2)
C(39)	1390(10)	840(6)	4496(5)	37(3)
C(40)	2440(20)	744(7)	4943(5)	54(3)
C(41)	3820(10)	1041(7)	4797(6)	47(3)
C(42)	4150(10)	1422(7)	4199(6)	45(3)
C(43)	3130(10)	1499(6)	3747(5)	31(3)
C(44)	690(10)	630(6)	1664(5)	26(2)
C(45)	2100(10)	785(6)	1434(5)	34(3)
C(46)	2680(10)	379(7)	895(5)	44(3)
C(47)	1860(10)	-176(7)	578(5)	38(3)
C(48)	470(10)	-336(7)	807(5)	40(3)
C(49)	-110(10)	71(6)	1341(5)	28(2)
C(50)	-1230(10)	1983(7)	783(4)	42(3)
C(51)	-3960(10)	1386(7)	1555(5)	45(3)
C(52)	-2580(10)	3100(6)	1781(5)	43(3)
C(53)	1040(10)	4390(7)	2842(7)	73(4)
C(54)	2210(10)	3746(7)	2729(5)	56(3)
C(55)	1890(20)	3490(10)	1591(6)	86(5)
C(56)	3360(20)	3640(10)	1312(7)	94(5)
Li(1)	4290(20)	7340(10)	2285(8)	31(4)
Li(2)	590(20)	2280(10)	2620(7)	25(4)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

TABLE 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for [III-3][Li(EtO<sub>2</sub>)]

P (1) -C (5)	1.82 (1)	P (1) -C (1)	C (3) -C (2) -C (1)	123.9 (8)	C (3) -C (2) -C (10)	117.2 (8)
P (1) -C (6)	1.84 (1)	P (1) -Li (1)	C (1) -C (2) -C (10)	119.0 (8)	C (3) -C (2) -Li (1)	73.2 (6)
P (2) -C (33)	1.83 (1)	P (2) -C (29)	C (10) -C (2) -Li (1)	76.8 (6)	C (10) -C (2) -Li (1)	124.0 (7)
P (2) -C (34)	1.84 (1)	P (2) -Li (2)	C (2) -C (3) -C (4)	125.3 (8)	C (2) -C (3) -Li (1)	70.1 (6)
Si (1) -C (9)	1.86 (1)	Si (1) -C (8)	C (4) -C (3) -Li (1)	72.0 (6)	C (3) -C (4) -C (5)	121.6 (8)
Si (1) -C (7)	1.87 (1)	Si (1) -C (7)	C (3) -C (4) -C (16)	116.6 (8)	C (5) -C (4) -C (16)	121.8 (8)
Si (2) -C (24)	1.85 (1)	Si (2) -C (5)	C (3) -C (4) -Li (1)	71.4 (6)	C (4) -C (4) -Li (1)	72.3 (6)
Si (2) -C (23)	1.87 (1)	Si (2) -C (23)	C (16) -C (4) -Li (1)	129.3 (7)	C (4) -C (5) -P (1)	116.3 (7)
Si (3) -C (29)	1.86 (1)	Si (3) -C (36)	C (4) -C (5) -Si (2)	130.0 (7)	P (1) -C (5) -Si (2)	113.6 (5)
Si (3) -C (35)	1.88 (1)	Si (3) -C (37)	C (4) -C (5) -Li (1)	71.3 (6)	P (1) -C (5) -Li (1)	89.2 (5)
Si (4) -C (33)	1.86 (1)	Si (4) -C (50)	Si (2) -C (5) -Li (1)	112.6 (6)	C (15) -C (10) -C (11)	117.8 (8)
Si (4) -C (51)	1.87 (1)	Si (4) -C (52)	C (15) -C (10) -C (2)	123 (1)	C (11) -C (10) -C (2)	118.7 (8)
O (1) -C (27)	1.43 (1)	O (1) -C (26)	C (12) -C (11) -C (10)	121 (1)	C (11) -C (12) -C (13)	119 (1)
O (1) -Li (1)	1.89 (2)	O (2) -C (54)	C (14) -C (13) -C (12)	121 (1)	C (13) -C (14) -C (15)	119 (1)
O (2) -C (55)	1.48 (1)	O (2) -Li (2)	C (10) -C (15) -C (14)	122 (1)	C (17) -C (16) -C (21)	118 (1)
C (1) -C (2)	1.41 (1)	C (1) -Li (1)	C (17) -C (16) -C (4)	123 (1)	C (21) -C (16) -C (4)	119 (1)
C (2) -C (3)	1.41 (1)	C (2) -C (10)	C (16) -C (17) -C (18)	121 (1)	C (19) -C (18) -C (17)	121 (1)
C (2) -Li (1)	2.21 (2)	C (3) -C (4)	C (20) -C (19) -C (18)	120 (1)	C (19) -C (20) -C (21)	119 (1)
C (3) -Li (1)	2.25 (2)	C (4) -C (5)	C (16) -C (21) -C (20)	122 (1)	O (1) -C (26) -C (25)	111.7 (8)
C (4) -C (16)	1.49 (1)	C (4) -Li (1)	O (1) -C (27) -C (28)	108 (1)	C (30) -C (29) -P (2)	115.5 (6)
C (5) -Li (1)	2.28 (2)	C (10) -C (15)	C (30) -C (29) -Si (3)	128.2 (7)	P (2) -C (29) -Si (3)	115.9 (5)
C (10) -C (11)	1.40 (1)	C (11) -C (12)	C (30) -C (29) -Li (2)	67.3 (6)	P (2) -C (29) -Li (2)	87.8 (5)
C (12) -C (13)	1.39 (1)	C (13) -C (14)	Si (3) -C (29) -Li (2)	120.3 (5)	C (31) -C (30) -C (29)	124.0 (8)
C (14) -C (15)	1.38 (1)	C (16) -C (17)	C (31) -C (30) -C (38)	116.1 (8)	C (29) -C (30) -C (38)	119.9 (8)
C (16) -C (21)	1.39 (1)	C (17) -C (18)	C (31) -C (30) -Li (2)	71.4 (6)	C (29) -C (30) -Li (2)	76.6 (6)
C (18) -C (19)	1.39 (1)	C (19) -C (20)	C (38) -C (30) -Li (2)	123.5 (7)	C (30) -C (31) -C (32)	125.5 (8)
C (20) -C (21)	1.40 (1)	C (25) -C (26)	C (30) -C (31) -Li (2)	71.6 (6)	C (32) -C (31) -Li (2)	71.3 (6)
C (27) -C (28)	1.51 (1)	C (29) -C (30)	C (31) -C (32) -C (33)	122.4 (8)	C (31) -C (32) -C (44)	116.9 (8)
C (29) -Li (2)	2.33 (2)	C (30) -C (31)	C (33) -C (32) -C (44)	120.7 (8)	C (31) -C (32) -Li (2)	71.6 (6)
C (30) -C (38)	1.49 (1)	C (31) -Li (2)	C (33) -C (32) -Li (2)	74.7 (6)	C (44) -C (32) -Li (2)	126.1 (7)
C (31) -C (32)	1.40 (1)	C (32) -C (44)	C (32) -C (33) -P (2)	116.3 (6)	C (32) -C (33) -Si (4)	130.5 (7)
C (32) -C (33)	1.42 (1)	C (32) -C (44)	P (2) -C (33) -Si (4)	113.1 (5)	C (32) -C (33) -Li (2)	68.5 (6)
C (32) -Li (2)	2.20 (1)	C (38) -C (43)	P (2) -C (33) -Li (2)	89.5 (5)	Si (4) -C (33) -Li (2)	115.3 (5)
C (38) -C (39)	1.38 (1)	C (40) -C (41)	C (39) -C (38) -C (43)	117 (1)	C (39) -C (38) -C (30)	120 (1)
C (41) -C (42)	1.37 (1)	C (42) -C (43)	C (43) -C (38) -C (30)	123 (1)	C (38) -C (39) -C (40)	121 (1)
C (44) -C (49)	1.38 (1)	C (44) -C (45)	C (41) -C (40) -C (39)	121 (1)	C (42) -C (41) -C (40)	119 (1)
C (45) -C (46)	1.38 (1)	C (46) -C (47)	C (41) -C (42) -C (43)	121 (1)	C (42) -C (43) -C (38)	121 (1)
C (47) -C (48)	1.38 (1)	C (48) -C (49)	C (49) -C (44) -C (45)	118 (1)	C (49) -C (44) -C (32)	120.1 (8)
C (53) -C (54)	1.50 (1)	C (54) -Li (2)	C (45) -C (44) -C (32)	122 (1)	C (46) -C (45) -C (44)	120 (1)
C (55) -C (56)	1.47 (2)	C (54) -Li (2)	C (47) -C (46) -C (45)	121 (1)	C (46) -C (47) -C (48)	119 (1)
			O (2) -C (54) -C (53)	120 (1)	O (2) -C (54) -Li (2)	37.6 (5)
			C (53) -C (54) -Li (2)	100.4 (8)	C (56) -C (55) -O (2)	114 (1)
			O (1) -Li (1) -C (2)	139 (1)	O (1) -Li (1) -C (3)	148 (1)
			C (2) -Li (1) -C (3)	36.7 (4)	O (1) -Li (1) -C (4)	145 (1)
			C (2) -Li (1) -C (4)	68.2 (5)	C (3) -Li (1) -C (4)	36.6 (4)
			O (1) -Li (1) -C (5)	137 (1)	C (2) -Li (1) -C (5)	83.2 (6)
			C (3) -Li (1) -C (5)	66.4 (5)	C (4) -Li (1) -C (5)	36.5 (4)
			O (1) -Li (1) -C (1)	132.2 (8)	C (2) -Li (1) -C (1)	36.1 (4)
			C (3) -Li (1) -C (1)	65.8 (5)	C (4) -Li (1) -C (1)	82.5 (6)
			C (5) -Li (1) -C (1)	74.8 (5)	O (1) -Li (1) -P (1)	139.9 (8)
			C (2) -Li (1) -P (1)	63.9 (4)	C (3) -Li (1) -P (1)	71.9 (4)
			C (4) -Li (1) -P (1)	63.4 (4)	C (5) -Li (1) -P (1)	38.9 (3)
			O (2) -Li (1) -P (1)	39.4 (3)	O (2) -Li (1) -P (1)	132.1 (8)
			O (2) -Li (2) -C (31)	134.0 (8)	C (32) -Li (2) -C (31)	37.1 (4)
			O (2) -Li (2) -C (30)	137.6 (8)	C (32) -Li (2) -C (30)	68.9 (5)
			C (31) -Li (2) -C (30)	37.0 (4)	O (2) -Li (2) -C (33)	137.3 (8)
			C (32) -Li (2) -C (33)	36.8 (4)	O (2) -Li (2) -C (33)	66.9 (5)
			C (30) -Li (2) -C (33)	83.2 (6)	O (2) -Li (2) -C (29)	143.6 (8)
			C (32) -Li (2) -C (29)	83.2 (6)	C (31) -Li (2) -C (29)	66.3 (5)
			C (30) -Li (2) -C (29)	36.1 (4)	C (33) -Li (2) -C (29)	74.7 (5)
			O (2) -Li (2) -C (54)	27.7 (4)	C (32) -Li (2) -C (54)	156.7 (7)
			C (31) -Li (2) -C (54)	136.2 (7)	C (29) -Li (2) -C (54)	118.2 (7)
			C (33) -Li (2) -C (54)	156.4 (8)	C (29) -Li (2) -C (54)	115.9 (6)
			O (2) -Li (2) -P (2)	153.7 (8)	C (32) -Li (2) -P (2)	63.7 (4)
			C (31) -Li (2) -P (2)	72.0 (4)	C (30) -Li (2) -P (2)	63.4 (4)
			C (33) -Li (2) -P (2)	38.8 (3)	C (29) -Li (2) -P (2)	39.1 (3)
			C (54) -Li (2) -P (2)	139.6 (6)		

TABLE 4. Anisotropic displacement parameters (A^2 x 10^-3) for **[III-3]** [Li (EtO<sub>2</sub>)]

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
P (1)	22 (2)	43 (2)	30 (2)	0 (1)	-2 (1)	-3 (1)
P (2)	21 (2)	31 (2)	27 (2)	0 (1)	-4 (1)	-1 (1)
Si (1)	28 (2)	37 (2)	34 (2)	-5 (1)	-10 (1)	-2 (1)
Si (2)	27 (2)	39 (2)	28 (2)	1 (1)	1 (1)	-4 (1)
Si (3)	28 (2)	38 (2)	28 (2)	-4 (1)	1 (1)	0 (1)
Si (4)	24 (2)	35 (2)	31 (2)	1 (1)	-6 (1)	0 (1)
O (1)	33 (5)	33 (4)	47 (4)	-10 (4)	-3 (3)	8 (4)
O (2)	56 (5)	39 (4)	38 (5)	2 (4)	-4 (4)	-13 (4)
C (1)	29 (6)	23 (6)	22 (6)	4 (4)	-3 (5)	6 (5)
C (2)	19 (6)	12 (5)	33 (7)	1 (5)	-4 (6)	0 (5)
C (3)	21 (6)	19 (6)	31 (7)	0 (5)	-6 (5)	-4 (4)
C (4)	24 (6)	32 (6)	17 (7)	2 (5)	-3 (5)	6 (5)
C (5)	18 (6)	46 (7)	19 (6)	1 (5)	2 (4)	-3 (5)
C (6)	32 (6)	54 (7)	23 (6)	-3 (5)	-7 (5)	10 (5)
C (7)	44 (7)	90 (10)	57 (8)	-15 (7)	-30 (6)	23 (7)
C (8)	68 (8)	63 (8)	30 (7)	-6 (6)	-15 (6)	-17 (6)
C (9)	45 (7)	48 (7)	36 (7)	-9 (5)	-17 (5)	-6 (6)
C (10)	16 (6)	26 (6)	23 (6)	-2 (5)	1 (5)	-1 (5)
C (11)	33 (6)	37 (7)	28 (7)	6 (6)	5 (5)	7 (6)
C (12)	54 (8)	29 (6)	33 (7)	8 (6)	-12 (6)	-3 (6)
C (13)	44 (8)	41 (8)	36 (7)	4 (6)	2 (6)	-12 (6)
C (14)	31 (7)	70 (10)	27 (7)	-5 (6)	1 (6)	8 (6)
C (15)	35 (7)	43 (7)	27 (7)	5 (6)	-6 (6)	0 (6)
C (16)	30 (8)	17 (6)	27 (7)	8 (5)	0 (6)	-4 (5)
C (17)	29 (8)	31 (6)	31 (7)	-5 (5)	-10 (5)	-10 (5)
C (18)	26 (6)	46 (7)	60 (10)	-1 (6)	-9 (7)	-15 (5)
C (19)	50 (10)	50 (8)	33 (8)	-4 (6)	-17 (6)	-11 (6)
C (20)	50 (10)	31 (6)	30 (7)	10 (5)	-3 (7)	0 (6)
C (21)	36 (6)	34 (6)	28 (7)	5 (5)	-7 (6)	2 (5)
C (22)	42 (7)	55 (8)	46 (7)	15 (6)	-13 (6)	-8 (6)
C (23)	45 (7)	80 (10)	46 (7)	23 (6)	20 (6)	1 (6)
C (24)	57 (8)	35 (7)	61 (8)	3 (6)	3 (6)	-14 (6)
C (25)	63 (8)	55 (8)	41 (8)	-15 (6)	-5 (6)	-2 (6)
C (26)	41 (7)	43 (7)	42 (8)	-1 (6)	-3 (6)	-3 (6)
C (27)	32 (8)	60 (10)	80 (10)	-10 (7)	12 (6)	12 (6)
C (28)	44 (7)	52 (8)	70 (10)	-17 (7)	-2 (6)	-10 (6)
C (29)	20 (6)	24 (6)	25 (6)	5 (5)	-2 (5)	-4 (5)
C (30)	25 (6)	20 (6)	21 (6)	4 (5)	-11 (5)	-6 (5)
C (31)	16 (5)	20 (6)	23 (7)	-7 (5)	-5 (5)	3 (4)
C (32)	22 (6)	17 (5)	24 (7)	-4 (5)	2 (5)	-6 (5)
C (33)	28 (6)	15 (5)	26 (6)	-1 (4)	-8 (5)	-5 (5)
C (34)	31 (6)	23 (6)	42 (6)	1 (5)	-15 (5)	-3 (5)
C (35)	48 (7)	70 (10)	36 (7)	-2 (6)	7 (6)	-10 (6)
C (36)	50 (7)	42 (7)	51 (7)	-6 (6)	8 (6)	8 (6)
C (37)	42 (7)	49 (7)	40 (7)	-19 (6)	-1 (5)	-4 (6)
C (38)	27 (7)	26 (6)	18 (7)	-3 (5)	1 (5)	6 (5)
C (39)	35 (7)	40 (7)	38 (8)	-3 (6)	-17 (7)	-2 (5)
C (40)	60 (10)	70 (10)	29 (7)	8 (6)	-5 (7)	3 (7)
C (41)	40 (10)	60 (8)	40 (10)	-6 (7)	-23 (6)	9 (7)
C (42)	27 (7)	61 (8)	50 (10)	-19 (7)	5 (6)	5 (6)
C (43)	35 (8)	37 (6)	22 (6)	-2 (5)	-3 (6)	-1 (5)
C (44)	15 (7)	28 (6)	36 (7)	3 (5)	-7 (6)	2 (5)
C (45)	30 (8)	43 (7)	30 (7)	-11 (6)	-4 (5)	-4 (5)
C (46)	33 (7)	63 (8)	36 (7)	-9 (7)	3 (6)	6 (7)
C (47)	42 (8)	53 (8)	21 (6)	-12 (6)	-9 (6)	19 (6)
C (48)	37 (8)	47 (7)	39 (8)	-3 (6)	-14 (6)	-2 (6)
C (49)	28 (6)	26 (6)	29 (7)	-2 (5)	-2 (6)	-3 (5)
C (50)	41 (7)	51 (7)	34 (6)	6 (5)	-11 (5)	2 (6)
C (51)	33 (7)	59 (8)	44 (7)	-2 (6)	-14 (5)	-15 (6)
C (52)	50 (7)	33 (6)	48 (7)	1 (5)	-19 (6)	15 (5)
C (53)	70 (10)	48 (8)	100 (10)	-25 (8)	9 (8)	-6 (7)

C (54)	80 (10)	52 (8)	33 (7)	-3 (6)	0 (6)	-20 (7)
C (55)	90 (10)	120 (10)	50 (10)	0 (10)	-11 (8)	-50 (10)
C (56)	110 (10)	70 (10)	-30 (10)	-30 (10)	30 (10)	-40 (10)
Li (1)	40 (10)	20 (10)	40 (10)	0 (8)	-10 (8)	10 (7)
Li (2)	30 (10)	20 (10)	-6 (7)	7 (7)	-14 (7)	

The anisotropic displacement factor exponent takes the form  
2 pi^2 [h^2 a^\*^2 U(11) + ... + 2 h k a^\* b^\* U(12)]

TABLE 5. Hydrogen Coordinates (A x 10^-4) and equivalent isotropic displacement parameters (A^2 x 10^-3) for **[III-3]** [Li (EtO<sub>2</sub>)]

atom	x	y	z	U (eq)
H (3)	3407	5506	2190	28
H (6A)	8367	5409	2109	54
H (6B)	8034	5568	1363	54
H (6C)	6783	5245	1882	54
H (7A)	8234	5538	3641	93
H (7B)	9108	6275	3957	93
H (7C)	9264	6164	3190	93
H (8A)	8216	8054	2882	79
H (8B)	8525	8085	3633	79
H (8C)	7008	8399	3389	79
H (9A)	5072	7225	4187	63
H (9B)	6495	7138	4580	63
H (9C)	5669	6300	4389	63
H (11)	5519	4702	3415	40
H (12)	4524	4112	4398	46
H (13)	2463	4727	4887	49
H (14)	1531	5980	4446	50
H (15)	2502	6542	3455	42
H (17)	1613	6186	1521	38
H (18)	204	5860	665	51
H (19)	1288	5551	-351.0000	53
H (20)	3794	5580	-510	46
H (21)	5184	5988	330	39
H (22A)	4449	7566	-40	72
H (22B)	4690	8560	64	72
H (22C)	3638	8010	563	72
H (23A)	8485	7306	520	89
H (23B)	7949	7943	-41	89
H (23C)	7452	6964	-2	89
H (24A)	5637	8916	1446	77
H (24B)	6785	9171	862	77
H (24C)	7275	8619	1479	77
H (25A)	2827	9247	3558	79
H (25B)	4212	9560	3690	79
H (25C)	3827	8564	3743	79
H (26A)	3902	9584	2570	51
H (26B)	5144	8928	2757	51
H (27A)	1905	9103	2088	69
H (27B)	1315	8696	2781	69
H (28A)	1857	7725	1650	84
H (28B)	284	7986	1928	84
H (28C)	1230	7332	2338	84
H (31)	1665	521	2803	23
H (34A)	-3231	212	2964	47
H (34B)	-3013	364	3712	47
H (34C)	-1670	108	3239	47
H (35A)	-2674	1488	4815	79
H (35B)	-2527	2314	5234	79
H (35C)	-1292	1605	5224	79
H (36A)	-1835.9999	3689	3629	71
H (36B)	-3550	3705	4353	71
H (36C)	-3180	3084	3846	71

H (37A)	1226	2582	4717	65
H (37B)	290	3412	4876	65
H (37C)	1092	3332	4174	65
H (39)	436	642	4611	44
H (40)	2208	469	5355	65
H (41)	4524	983	5107	56
H (42)	5092	1635	4093	54
H (43)	3387	1747	3328	38
H (45)	2679	1173	1646	40
H (46)	3647	487	743	53
H (47)	2256	-448.0000	205	46
H (48)	-104	-728	597	48
H (49)	-1083	-37	1489	33
H (50A)	-303	2266	804	63
H (50B)	-1805	2297	469	63
H (50C)	-1083	1397	644	63
H (51A)	-3775	792	1446	67
H (51B)	-4516	1668	1220	67
H (51C)	-4506	1399	1975	67
H (52A)	-3070	3128	2214	64
H (52B)	-3194.0002	3355	1456	64
H (52C)	-1671	3416	1769	64
H (53A)	933	4740	2443	110
H (53B)	1282	4758	3190	110
H (53C)	130	4093	2966	110
H (54A)	3107	4043	2563	67
H (54B)	2402	3440	3143	67
H (55A)	1411	3082	1322	104
H (55B)	1351	4034	1569	104
H (56A)	3813	4092	1544	141
H (56B)	3336	3819	853	141
H (56C)	3923	3115	1354	141

3) Anion de phosphinine [III-4][Li(THF)<sub>2</sub>]

Table 1. Crystal data for [III-4][Li(THF)<sub>2</sub>]

Compound	linep
Molecular formula	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> Li <sub>3</sub> O <sub>8</sub> P <sub>4</sub>
Molecular weight	1958.04
Crystal habit	cube
Crystal dimensions (mm)	0.22x0.22x0.22
Crystal system	monoclinic
Space group	P21/c
a (Å)	17.130 (5)
b (Å)	13.084 (5)
c (Å)	12.611 (5)
α (°)	90.00
β (°)	105.464 (5)
γ (°)	90.00
V (Å <sup>3</sup> )	2724.2 (17)
Z	1
d (g-cm <sup>-3</sup> )	1.194
F000	1044
μ (cm <sup>-1</sup> )	0.127
Absorption corrections	multiple scans ; 0.9725 min, 0.9725 max
Diffractionmeter	KappaCCD
X-ray source	MoKα
λ (Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0 (10)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	28.70
HKL ranges	-23 23 ; -17 15 ; -17 17
Reflections measured	12025
Unique data	7022

Rint	0.0191
Reflections used	5465
Criterion	>2sigma(I)
Refinement type	Full
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	360
Reflections / parameter	15
WR2	0.1478
R1	0.0512
Weights a, b	0.0680 ; 1.3105
Gof	1.037
difference peak / hole (e Å <sup>-3</sup> )	1.020 (0.050) / -0.424 (0.050)

TABLE 2. Atomic Coordinates (A x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x 10<sup>-3</sup>) for [III-4][Li(THF)<sub>2</sub>]

atom	x	y	z	U(eq)
P (1)	2592 (1)	-4925 (1)	-1743 (1)	27 (1)
O (1)	3517 (1)	-5075 (1)	1429 (1)	35 (1)
O (2)	1894 (1)	-4678 (1)	1855 (1)	41 (1)
C (1)	2189 (1)	-5958 (1)	-1082 (1)	25 (1)
C (2)	1430 (1)	-5811 (1)	-870 (1)	26 (1)
C (3)	1102 (1)	-4823 (1)	-818 (1)	29 (1)
C (4)	1571 (1)	-3930 (1)	-736 (1)	30 (1)
C (5)	2332 (1)	-3891 (1)	-940 (1)	28 (1)
C (6)	1801 (1)	-4800 (2)	-3056 (2)	38 (1)
C (7)	2674 (1)	-6905 (1)	-817 (1)	24 (1)
C (8)	2671 (1)	-7532 (1)	84 (1)	29 (1)
C (9)	3178 (1)	-8377 (1)	350 (2)	32 (1)
C (10)	3712 (1)	-8618 (1)	-270 (2)	34 (1)
C (11)	3726 (1)	-8011 (1)	-1164 (2)	34 (1)
C (12)	3214 (1)	-7174 (1)	-1437 (1)	28 (1)
C (13)	928 (1)	-6687 (1)	-684 (1)	26 (1)
C (14)	719 (1)	-7464 (1)	-1460 (2)	33 (1)
C (15)	233 (1)	-8272 (2)	-1313 (2)	41 (1)
C (16)	-36 (1)	-8330 (2)	-371 (2)	40 (1)
C (17)	168 (1)	-7565 (2)	408 (2)	36 (1)
C (18)	634 (1)	-6741 (1)	245 (1)	31 (1)
C (19)	2911 (1)	-3059 (1)	-512 (1)	29 (1)
C (20)	2832 (1)	-2399 (1)	332 (2)	37 (1)
C (21)	3398 (1)	-1643 (1)	755 (2)	41 (1)
C (22)	4076 (1)	-1533 (1)	365 (2)	39 (1)
C (23)	4176 (1)	-2179 (2)	-459 (2)	39 (1)
C (24)	3603 (1)	-2917 (1)	-897 (2)	35 (1)
C (25)	4142 (1)	-5487 (2)	974 (2)	48 (1)
C (26)	4920 (2)	-5063 (3)	1638 (3)	76 (1)
C (27)	4691 (1)	-4110 (2)	2156 (2)	58 (1)
C (28)	3878 (1)	-4378 (2)	2311 (2)	41 (1)
C (29)	1443 (1)	-3794 (2)	2034 (2)	49 (1)
C (30)	1189 (1)	-4008 (2)	3064 (2)	50 (1)
C (31)	1805 (2)	-4788 (2)	3670 (2)	53 (1)
C (32)	1978 (2)	-5392 (2)	2762 (2)	53 (1)
Li (1)	2376 (2)	-4950 (2)	651 (3)	33 (1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

TABLE 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for [III-4][Li(THF) <sub>2</sub> ]			
P(1)-C(5)	1.816(2)	P(1)-C(1)	1.818(2)
P(1)-C(6)	1.846(2)	O(1)-C(28)	1.444(2)
O(1)-C(25)	1.447(2)	O(2)-C(29)	1.442(2)
O(2)-C(32)	1.454(3)	C(1)-C(2)	1.408(2)
C(1)-C(7)	1.479(2)	C(2)-C(3)	1.419(2)
C(2)-C(13)	1.490(2)	C(3)-C(4)	1.406(2)

C(4)-C(5)	1.395(2)	C(5)-C(19)	1.475(2)	C(20)	38(1)	30(1)	45(1)	0(1)	16(1)	2(1)
C(7)-C(8)	1.403(2)	C(7)-C(12)	1.405(2)	C(21)	43(1)	31(1)	46(1)	-2(1)	10(1)	3(1)
C(8)-C(9)	1.391(2)	C(9)-C(10)	1.388(2)	C(22)	35(1)	32(1)	44(1)	5(1)	3(1)	-3(1)
C(10)-C(11)	1.384(3)	C(11)-C(12)	1.389(2)	C(23)	33(1)	44(1)	40(1)	8(1)	9(1)	-6(1)
C(13)-C(14)	1.390(2)	C(13)-C(18)	1.393(2)	C(24)	34(1)	38(1)	33(1)	5(1)	11(1)	-2(1)
C(14)-C(15)	1.389(3)	C(15)-C(16)	1.386(3)	C(25)	32(1)	66(1)	49(1)	-16(1)	16(1)	3(1)
C(16)-C(17)	1.380(3)	C(17)-C(18)	1.389(2)	C(26)	34(1)	123(3)	73(2)	-47(2)	18(1)	-11(1)
C(19)-C(20)	1.405(2)	C(19)-C(24)	1.408(2)	C(27)	43(1)	68(2)	60(2)	-14(1)	7(1)	-11(1)
C(20)-C(21)	1.388(3)	C(21)-C(22)	1.384(3)	C(28)	44(1)	44(1)	35(1)	-7(1)	9(1)	1(1)
C(22)-C(23)	1.386(3)	C(23)-C(24)	1.382(3)	C(29)	59(1)	46(1)	50(1)	7(1)	28(1)	21(1)
C(25)-C(26)	1.480(3)	C(26)-C(27)	1.508(4)	C(30)	56(1)	55(1)	46(1)	-1(1)	26(1)	14(1)
C(27)-C(28)	1.498(3)	C(29)-C(30)	1.503(3)	C(31)	69(2)	56(1)	34(1)	1(1)	14(1)	10(1)
C(30)-C(31)	1.518(3)	C(31)-C(32)	1.486(3)	C(32)	62(1)	57(1)	41(1)	11(1)	16(1)	17(1)
				Li(1)	32(1)	37(2)	32(2)	1(1)	10(1)	5(1)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form  
 $2\pi^2 \text{ h}^2 \text{ a}^{*2} + 2\text{ h k a}^* \text{ a}^* \text{ b}^* \text{ U}(12) + \dots + 2\text{ h k a}^* \text{ a}^* \text{ b}^* \text{ U}(12)$

TABLE 5. Hydrogen Coordinates ( $\text{\AA} \times 10^{-4}$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) for **[III-4]** [ $\text{Li}(\text{THF})_2$ ]

atom	x	y	z	U (eq)
H(3)	545	-4758	-842.9999	38(5)
H(4)	1357	-3316	-525	38(5)
H(6A)	1814	-5401	-3515	48(6)
H(6B)	1899	-4183	-3441	56(7)
H(6C)	1269	-4752	-2907	46(6)
H(8)	2315	-7374	524	40(5)
H(9)	3160	-8791	961	35(5)
H(10)	4061	-9192	-84	39(5)
H(11)	4088	-8171	-1594	37(5)
H(12)	3230	-6771	-2057	42(6)
H(14)	911	-7443	-2101	42(6)
H(15)	85	-8788	-1859	56(7)
H(16)	-358	-8891	-263	48(6)
H(17)	-13	-7600	1057	50(6)
H(18)	756	-6207	774	39(5)
H(20)	2377	-2471	624	45(6)
H(21)	3322	-1201	1316	55(7)
H(22)	4464	-1018	657	47(6)
H(23)	4643	-2115	-723	50(6)
H(24)	3679	-3341	-1474.0001	50(6)
H(25)	4070	-5950.0005	376	160(20)
H(26A)	5269	-4882	1155	110(10)
H(26B)	5213	-5557	2199	290(40)
H(27A)	5087	-3978	2872	80(10)
H(27B)	4660	-3503.0002	1679	180(20)
H(28A)	3933	-4705	3035	68(8)
H(28B)	3543	-3755	2264	59(7)
H(29A)	960	-3695	1405	70(8)
H(29B)	1781	-3170	2121	100(10)
H(30A)	633	-4288	2891	54(7)
H(30B)	1213	-3379.0002	3508	90(10)
H(31A)	2296	-4450	4129	110(10)
H(31B)	1570	-5229	4143	120(10)
H(32A)	2538	-5662.9995	2992	80(10)
H(32B)	1597	-5973	2549	120(10)

4) Anion de phosphinine **[III-3]** [ $\text{Li}(\text{THF})_4$ ].

Table 1. Crystal data for **[III-3]** [ $\text{Li}(\text{THF})_4$ ].  
Molecular formula  $\text{C}_{40}\text{H}_{64}\text{LiO}_4\text{P}_2\text{Si}_2$   
Molecular weight 703.00  
Crystal habit vermilion plate

TABLE 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) for **[III-4]** [ $\text{Li}(\text{THF})_2$ ]

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
P(1)	24(1)	30(1)	28(1)	4(1)	11(1)	3(1)
O(1)	30(1)	45(1)	31(1)	-8(1)	9(1)	3(1)
O(2)	41(1)	51(1)	34(1)	8(1)	17(1)	19(1)
C(1)	24(1)	27(1)	25(1)	1(1)	9(1)	1(1)
C(2)	23(1)	31(1)	24(1)	0(1)	7(1)	1(1)
C(3)	22(1)	34(1)	32(1)	2(1)	10(1)	5(1)
C(4)	29(1)	28(1)	34(1)	3(1)	12(1)	7(1)
C(5)	27(1)	27(1)	31(1)	4(1)	10(1)	4(1)
C(6)	37(1)	49(1)	28(1)	8(1)	10(1)	5(1)
C(7)	21(1)	26(1)	25(1)	-3(1)	5(1)	-1(1)
C(8)	27(1)	33(1)	29(1)	1(1)	8(1)	0(1)
C(9)	31(1)	31(1)	32(1)	4(1)	4(1)	-1(1)
C(10)	27(1)	30(1)	42(1)	-1(1)	3(1)	4(1)
C(11)	30(1)	34(1)	40(1)	-5(1)	13(1)	4(1)
C(12)	27(1)	30(1)	29(1)	-1(1)	9(1)	2(1)
C(13)	20(1)	32(1)	27(1)	0(1)	6(1)	2(1)
C(14)	28(1)	39(1)	32(1)	-6(1)	9(1)	-1(1)
C(15)	35(1)	39(1)	48(1)	-10(1)	9(1)	-8(1)
C(16)	30(1)	40(1)	49(1)	6(1)	9(1)	-8(1)
C(17)	27(1)	50(1)	33(1)	8(1)	9(1)	-3(1)
C(18)	25(1)	40(1)	29(1)	-3(1)	9(1)	-2(1)
C(19)	28(1)	27(1)	32(1)	7(1)	8(1)	3(1)



Crystal dimensions(mm) 0.10x0.07x0.05  
Crystal system orthorhombic  
Space group P212121  
a(Å) 10.842(5)  
b(Å) 18.047(5)  
c(Å) 21.942(5)  
α(°) 90.000(5)  
β(°) 90.000(5)  
γ(°) 90.000(5)  
V(Å<sup>3</sup>) 4293(3)  
Z 4  
d<sub>calc</sub>(cm<sup>-3</sup>) 1.088  
F(00) 1528  
μ(cm<sup>-1</sup>) 0.155  
Absorption corrections multiple scans ; 0.9847 min, 0.9923 max  
Diffractionmeter KappaCCD  
X-ray source MoKα  
λ(Å) 0.71069  
Monochromator graphite  
T (K) 150.0(10)  
Scan mode phi and omega scans  
Maximum θ 22.46  
HKL ranges -11 11 ; -19 19 ; -23 23  
Reflections measured 5581  
Unique data 5581  
Rint 0.0000  
Reflections used 4905  
Criterion >2sigma(I)  
Refinement type Fsqd  
Hydrogen atoms mixed  
Parameters refined 441  
Reflections / parameter 11  
wR2 0.1128  
R1 0.0433  
Flack's parameter -0.01(11)  
Weights a, b 0.0563 ; 1.9267  
GoF 1.042  
difference peak / hole (e Å<sup>-3</sup>) 0.484(0.039) / -0.286(0.039)

TABLE 2. Atomic Coordinates (A x 10<sup>-4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x 10<sup>-3</sup>) for [III-3] [Li(THF)<sub>4</sub>].

atom	x	y	z	U(eq)
P (1)	-1807(1)	-672(1)	8759(1)	44(1)
Si (1)	-2499(1)	979(1)	8596(1)	39(1)
Si (2)	118(1)	-1752(1)	8226(1)	49(1)
O (1)	1841(3)	-332(1)	6329(1)	75(1)
O (2)	2511(2)	552(1)	7454(1)	49(1)
O (3)	4311(3)	521(2)	6370(2)	87(1)
O (4)	4165(2)	-854(1)	7169(1)	52(1)
C (1)	-1619(3)	270(2)	9018(2)	35(1)
C (2)	-748(3)	396(2)	9476(1)	32(1)
C (3)	208(3)	-98(2)	9610(1)	32(1)
C (4)	516(3)	-719(2)	9243(1)	33(1)
C (5)	-233(3)	-1014(2)	8788(2)	38(1)
C (6)	-2444(3)	-1102(2)	9460(2)	57(1)
C (7)	-4185(3)	975(2)	8794(2)	54(1)
C (8)	-2406(4)	785(2)	7755(2)	55(1)
C (9)	-1945(3)	1958(2)	8695(2)	47(1)
C (10)	-800(3)	1085(2)	9843(1)	32(1)
C (11)	213(3)	1561(2)	9909(1)	38(1)
C (12)	139(3)	2202(2)	10246(2)	44(1)
C (13)	-951(3)	2390(2)	10536(2)	45(1)
C (14)	-1961(3)	1930(2)	10488(2)	44(1)
C (15)	-1878(3)	1283(2)	10147(1)	38(1)

C (16)	1776(3)	-1033(2)	9373(1)	34(1)
C (17)	1945(3)	-1754(2)	9575(2)	47(1)
C (18)	3112(4)	-2018(2)	9726(2)	55(1)
C (19)	4124(3)	-1572(2)	9674(2)	48(1)
C (20)	3981(3)	-862(2)	9467(2)	48(1)
C (21)	2822(3)	-591(2)	9328(2)	43(1)
C (22)	-642(5)	-1534(3)	7478(2)	83(2)
C (23)	-537(6)	-2654(3)	8485(2)	99(2)
C (24)	1769(4)	-1912(2)	8030(2)	70(1)
C (25)	870(7)	173(3)	6124(3)	127(3)
C (26)	-126(6)	-291(4)	5873(3)	116(2)
C (27)	557(6)	-937(4)	5632(3)	127(3)
C (28)	1693(5)	-996(3)	6009(3)	89(2)
C (29)	2973(3)	1248(2)	7677(2)	52(1)
C (30)	2333(4)	1378(2)	8271(2)	52(1)
C (31)	1117(3)	990(2)	8184(2)	55(1)
C (32)	1484(4)	320(2)	7822(2)	58(1)
C (33)	5589(5)	468(3)	6304(2)	96(2)
C (34)	5884(7)	1344(4)	6250(3)	138(3)
C (35)	4865(7)	1616(4)	5880(3)	130(2)
C (36)	3807(7)	1162(3)	6049(3)	112(2)
C (37)	4671(5)	-1451(2)	6810(2)	80(1)
C (38)	5587(7)	-1811(4)	7181(3)	145(3)
C (39)	5313(5)	-1605(3)	7829(2)	84(2)
C (40)	4742(4)	-853(2)	7763(2)	61(1)
Li (1)	3206(7)	-66(3)	6836(3)	54(2)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

TABLE 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for [III-3] [Li(THF)<sub>4</sub>].

P (1)-C (1)	1.803(3)	P (1)-C (5)	1.816(3)
P (1)-C (6)	1.856(4)	Si (1)-C (1)	1.845(3)
Si (1)-C (9)	1.877(4)	Si (1)-C (7)	1.879(4)
Si (1)-C (8)	1.882(4)	Si (2)-C (5)	1.854(3)
Si (2)-C (24)	1.863(5)	Si (2)-C (23)	1.865(4)
Si (2)-C (22)	1.879(4)	O (1)-C (28)	1.400(5)
O (1)-C (25)	1.464(6)	O (1)-Li (1)	1.912(8)
O (2)-C (32)	1.437(4)	O (2)-C (29)	1.438(4)
O (2)-Li (1)	1.911(7)	O (3)-C (33)	1.396(6)
O (3)-C (36)	1.460(6)	O (3)-Li (1)	1.899(8)
O (4)-C (37)	1.442(5)	O (4)-C (40)	1.446(5)
O (4)-Li (1)	1.907(6)	C (1)-C (2)	1.398(4)
C (2)-C (3)	1.398(4)	C (2)-C (10)	1.484(4)
C (3)-C (4)	1.420(4)	C (4)-C (5)	1.392(4)
C (4)-C (16)	1.507(4)	C (10)-C (15)	1.391(4)
C (10)-C (11)	1.401(4)	C (11)-C (12)	1.375(5)
C (12)-C (13)	1.385(5)	C (13)-C (14)	1.378(5)
C (14)-C (15)	1.390(5)	C (16)-C (17)	1.387(5)
C (16)-C (21)	1.389(4)	C (17)-C (18)	1.392(5)
C (18)-C (19)	1.364(5)	C (19)-C (20)	1.369(5)
C (20)-C (21)	1.383(5)	C (25)-C (26)	1.474(8)
C (26)-C (27)	1.479(8)	C (27)-C (28)	1.487(7)
C (29)-C (30)	1.497(5)	C (30)-C (31)	1.504(5)
C (31)-C (32)	1.500(5)	C (33)-C (34)	1.618(8)
C (34)-C (35)	1.46(1)	C (35)-C (36)	1.457(8)
C (37)-C (38)	1.439(7)	C (38)-C (39)	1.500(8)
C (39)-C (40)	1.500(6)		

C (1)-P (1)-C (5)	101.7(2)	C (1)-P (1)-C (6)	100.1(2)
C (5)-P (1)-C (6)	100.3(2)	C (1)-Si (1)-C (9)	115.5(2)
C (1)-Si (1)-C (7)	112.6(2)	C (9)-Si (1)-C (7)	106.8(2)
C (1)-Si (1)-C (8)	109.6(2)	C (9)-Si (1)-C (8)	105.8(2)
C (7)-Si (1)-C (8)	106.1(2)	C (5)-Si (2)-C (24)	117.5(2)
C (5)-Si (2)-C (23)	110.3(2)	C (24)-Si (2)-C (23)	107.5(2)
C (5)-Si (2)-C (22)	109.9(2)	C (24)-Si (2)-C (22)	104.6(2)

C (23) -Si (2) -C (22)	106.4 (3)	C (28) -O (1) -C (25)	107.3 (4)
C (28) -O (1) -Li (1)	126.6 (3)	C (25) -O (1) -Li (1)	125.4 (3)
C (32) -O (2) -C (29)	109.5 (3)	C (32) -O (2) -Li (1)	122.3 (3)
C (29) -O (2) -Li (1)	127.9 (3)	C (33) -O (3) -C (36)	112.1 (4)
C (33) -O (3) -Li (1)	130.1 (4)	C (36) -O (3) -Li (1)	117.7 (4)
C (37) -O (4) -C (40)	109.2 (3)	C (37) -O (4) -Li (1)	123.7 (3)
C (40) -O (4) -Li (1)	125.5 (3)	C (2) -C (1) -P (1)	117.1 (2)
C (2) -C (1) -Si (1)	126.6 (2)	P (1) -C (1) -Si (1)	116.0 (2)
C (1) -C (2) -C (3)	123.3 (3)	C (1) -C (2) -C (10)	120.1 (3)
C (3) -C (2) -C (10)	116.6 (3)	C (2) -C (3) -C (4)	123.9 (3)
C (5) -C (4) -C (3)	124.9 (3)	C (5) -C (4) -C (16)	121.4 (3)
C (3) -C (4) -C (16)	113.7 (3)	C (4) -C (5) -P (1)	116.3 (2)
C (4) -C (5) -Si (2)	129.2 (3)	P (1) -C (5) -Si (2)	114.4 (2)
C (15) -C (10) -C (11)	116.9 (3)	C (15) -C (10) -C (2)	120.4 (3)
C (11) -C (10) -C (2)	122.7 (3)	C (12) -C (11) -C (10)	121.7 (3)
C (11) -C (12) -C (13)	120.2 (3)	C (14) -C (13) -C (12)	119.6 (3)
C (13) -C (14) -C (15)	119.8 (3)	C (14) -C (15) -C (10)	121.8 (3)
C (17) -C (16) -C (21)	116.9 (3)	C (17) -C (16) -C (4)	122.2 (3)
C (21) -C (16) -C (4)	120.7 (3)	C (16) -C (17) -C (18)	121.1 (3)
C (19) -C (18) -C (17)	120.6 (3)	C (18) -C (17) -C (20)	119.3 (3)
C (19) -C (20) -C (21)	120.4 (3)	C (20) -C (21) -C (16)	121.6 (3)
O (1) -C (25) -C (26)	106.7 (5)	C (25) -C (26) -C (27)	102.4 (5)
C (26) -C (27) -C (28)	105.8 (5)	O (1) -C (28) -C (27)	108.2 (4)
O (2) -C (29) -C (30)	105.7 (3)	C (29) -C (30) -C (31)	102.9 (3)
C (32) -C (31) -C (30)	102.1 (3)	O (2) -C (32) -C (31)	105.6 (3)
O (3) -C (33) -C (34)	97.8 (5)	C (35) -C (34) -C (33)	102.7 (5)
C (34) -C (35) -C (36)	105.4 (5)	C (35) -C (36) -O (3)	105.9 (6)
C (38) -C (37) -O (4)	107.0 (4)	C (37) -C (38) -C (39)	106.7 (4)
C (40) -C (39) -C (38)	102.3 (4)	O (4) -C (40) -C (39)	105.4 (3)
O (3) -Li (1) -O (4)	106.2 (4)	O (3) -Li (1) -O (2)	107.7 (3)
O (4) -Li (1) -O (2)	112.2 (3)	O (3) -Li (1) -O (1)	108.4 (3)
O (4) -Li (1) -O (1)	117.3 (3)	O (2) -Li (1) -O (1)	104.7 (3)

TABLE 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) for **[III-3]** [Li (THF)<sub>4</sub>].

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
P (1)	43 (1)	34 (1)	55 (1)	0 (1)	-15 (1)	-4 (1)
Si (1)	42 (1)	37 (1)	37 (1)	1 (1)	-8 (1)	2 (1)
Si (2)	67 (1)	39 (1)	41 (1)	-10 (1)	6 (1)	-15 (1)
O (1)	118 (2)	44 (2)	62 (2)	-13 (1)	-36 (2)	17 (2)
O (2)	56 (1)	42 (1)	49 (2)	-12 (1)	10 (1)	-7 (1)
O (3)	115 (3)	60 (2)	86 (2)	16 (2)	44 (2)	12 (2)
O (4)	68 (2)	40 (2)	49 (2)	-6 (1)	-5 (1)	10 (1)
C (1)	37 (2)	33 (2)	36 (2)	-2 (2)	-2 (2)	-2 (2)
C (2)	32 (2)	35 (2)	30 (2)	1 (2)	2 (2)	-4 (1)
C (3)	33 (2)	35 (2)	26 (2)	-3 (1)	-2 (1)	2 (2)
C (4)	35 (2)	32 (2)	32 (2)	5 (2)	1 (1)	-1 (2)
C (5)	43 (2)	31 (2)	39 (2)	1 (2)	-1 (2)	-2 (2)
C (6)	35 (2)	43 (2)	92 (3)	15 (2)	1 (2)	-1 (2)
C (7)	44 (2)	56 (2)	62 (3)	1 (2)	-10 (2)	6 (2)
C (8)	67 (2)	44 (2)	41 (2)	4 (2)	-12 (2)	5 (2)
C (9)	60 (2)	37 (2)	46 (2)	7 (2)	-4 (2)	4 (2)
C (10)	37 (2)	34 (2)	25 (2)	2 (2)	-4 (1)	4 (2)
C (11)	36 (2)	43 (2)	35 (2)	1 (2)	-2 (2)	1 (2)
C (12)	44 (2)	44 (2)	43 (2)	-8 (2)	-4 (2)	-6 (2)
C (13)	52 (2)	40 (2)	41 (2)	-9 (2)	-3 (2)	4 (2)
C (14)	40 (2)	55 (2)	38 (2)	-10 (2)	2 (2)	9 (2)
C (15)	37 (2)	43 (2)	35 (2)	-1 (2)	2 (2)	-2 (2)
C (16)	42 (2)	34 (2)	25 (2)	-3 (1)	7 (2)	3 (2)
C (17)	44 (2)	34 (2)	63 (2)	5 (2)	12 (2)	3 (2)
C (18)	57 (2)	39 (2)	67 (3)	13 (2)	19 (2)	19 (2)
C (19)	42 (2)	49 (2)	52 (2)	1 (2)	3 (2)	13 (2)
C (20)	40 (2)	47 (3)	58 (2)	12 (2)	-5 (2)	-1 (2)
C (21)	45 (2)	36 (2)	46 (2)	9 (2)	-4 (2)	-3 (2)
C (22)	97 (4)	105 (4)	46 (3)	-17 (3)	-8 (2)	-13 (3)

C (23)	157 (5)	58 (3)	82 (4)	-31 (3)	42 (4)	-52 (3)
C (24)	88 (3)	63 (3)	58 (3)	-24 (2)	18 (2)	7 (3)
C (25)	195 (7)	76 (4)	112 (5)	-19 (3)	-87 (5)	57 (4)
C (26)	116 (5)	134 (6)	98 (4)	11 (4)	-47 (4)	20 (5)
C (27)	146 (5)	88 (4)	148 (6)	-34 (4)	-80 (5)	20 (4)
C (28)	103 (4)	60 (3)	105 (4)	-38 (3)	-22 (3)	3 (3)
C (29)	50 (2)	56 (2)	49 (2)	-13 (2)	1 (2)	-11 (2)
C (30)	63 (2)	45 (2)	46 (2)	-5 (2)	7 (2)	-5 (2)
C (31)	55 (2)	61 (3)	50 (2)	1 (2)	13 (2)	-7 (2)
C (32)	62 (3)	49 (2)	62 (3)	-6 (2)	10 (2)	-20 (2)
C (33)	104 (4)	128 (5)	57 (3)	3 (3)	-23 (3)	-51 (4)
C (34)	189 (7)	135 (6)	88 (4)	58 (4)	-75 (5)	-95 (5)
C (35)	189 (7)	97 (5)	104 (5)	1 (4)	-10 (5)	-35 (5)
C (36)	180 (7)	72 (4)	83 (4)	34 (3)	51 (4)	24 (4)
C (37)	93 (3)	59 (3)	88 (3)	-27 (3)	-17 (3)	33 (3)
C (38)	157 (6)	167 (7)	112 (5)	-65 (5)	-63 (5)	115 (6)
C (39)	73 (3)	82 (3)	96 (4)	14 (3)	-37 (3)	13 (3)
C (40)	68 (2)	64 (3)	51 (2)	-4 (2)	-14 (2)	-13 (2)
Li (1)	76 (4)	41 (3)	45 (4)	-1 (3)	-3 (3)	12 (3)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form  
 $2 \pi i^2 [h^*2a^*^2U(11) + \dots + 2hka^*b^*U(12)]$

TABLE 5. Hydrogen Coordinates ( $\text{\AA} \times 10^{-4}$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) for **[III-3]** [Li (THF)<sub>4</sub>].

atom	x	y	z	U (eq)
H (3)	680	-13	9968	38
H (6A)	-2570.9998	-1632.9999	9392	85
H (6B)	-3234	-868	9562	85
H (6C)	-1864	-1031	9798	85
H (7A)	-4546	497	8679	81
H (7B)	-4604	1374	8572	81
H (7C)	-4284	1052	9233	81
H (8A)	-1585	919	7604	83
H (8B)	-3031	1078	7541	83
H (8C)	-2555	257	7882	83
H (9A)	-2129	2126	9110	71
H (9B)	-2364	2280	8401	71
H (9C)	-1053	1978	8626	71
H (11)	971	1437	9717	45
H (12)	838	2517	10279	52
H (13)	-1003	2834	10767	54
H (14)	-2711.0002	2054	10687	53
H (15)	-2576	967	10120	46
H (17)	1253	-2074	9610	56
H (18)	3206	-2513	9867	66
H (19)	4918	-1753	9780	57
H (20)	4684	-553	9419	58
H (21)	2737	-92	9199	51
H (22A)	-1509.9999	-1409	7547	124
H (22B)	-588	-1967.0001	7209	124
H (22C)	-223	-1113	7286	124
H (23A)	-112.0000	-2815	8857	148
H (23B)	-423	-3027.0002	8165	148
H (23C)	-1419	-2595	8570	148
H (24A)	2117	-1460	7852	104
H (24B)	1830	-2318	7736	104
H (24C)	2228	-2041	8400	104
H (25A)	1192	513	5808	153
H (25B)	560	473	6470	153
H (26A)	-577	-30	5545	140
H (26B)	-717	-441	6194	140
H (27A)	770	-861	5198	153
H (27B)	55	-1393	5669	153

H (28A)	1620	-1416	6297	107
H (28B)	2418	-1085	5744	107
H (29A)	2785	1652	7385	62
H (29B)	3878	1224	7736	62
H (30A)	2213	1914	8348	62
H (30B)	2802	1159	8614	62
H (31A)	747	848	8579	66
H (31B)	528	1304	7956	66
H (32A)	1727	-90.0000	8096	70
H (32B)	793	152	7562	70
H (33A)	5826	193	5931	116
H (33B)	5987	240	6664	116
H (34A)	5893	1583	6656	165
H (34B)	6686	1432	6047	165
H (35A)	5052	1561	5441	156
H (35B)	4702	2145	5967	156
H (36A)	3348	1003	5882	134
H (36B)	3240	1443	6318	134
H (37A)	4014	-1806	6697	96
H (37B)	5049	-1254.9999	6433	96
H (38A)	6424	-1641.0001	7065	174
H (38B)	5544	-2355	7127	174
H (39A)	4731	-1960	8018	100
H (39B)	6075	-1584	8076	100
H (40A)	4122	-767	8086	73
H (40B)	5378	-461.0000	7788	73

5) Anion de phosphinine [III-4][Li[2.2.2]]

Table 1. Crystal data for [III-4] [Li[2.2.2]] .

Molecular formula $C_{66}H_{64}LiN_5O_3P$	
Molecular weight 794.90	
Crystal habit	deep green cube
Crystal dimensions(mm)	0.22x0.18x0.18
Crystal system	monoclinic
Space group	P21/c
a(Å)	13.4078(3)
b(Å)	13.1088(3)
c(Å)	24.7527(6)
$\alpha(^{\circ})$	90.00
$\beta(^{\circ})$	98.6980(10)
$\gamma(^{\circ})$	90.00
V(Å <sup>3</sup> )	4300.50(17)
Z	4
d(g·cm <sup>-3</sup> )	1.228
F(00)	1712
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	0.116
Absorption corrections	multiple scans ; 0.9749 min, 0.9794 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoK $\alpha$
$\lambda$ (Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(10)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum $\theta$	22.21
HKL ranges	-14 14 ; -13 13 ; -26 26
Reflections measured	9646
Unique data	5383
Rint	0.0213
Reflections used	4383
Criterion >2sigma(I)	
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	525
Reflections / parameter	8

wR2 0.2396  
R1 0.0802  
Weights a, b 0.1420 ; 7.9373  
GoF 1.032  
difference peak / hole (e Å<sup>-3</sup>) 1.269(0.065) / -0.647(0.065)

TABLE 2. Atomic Coordinates (A x 10<sup>-4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>-3</sup>) for [III-4] [Li[2.2.2]]

atom	x	y	z	U(eq)
P (1)	7969 (1)	2941 (1)	6434 (1)	37 (1)
C (1)	7250 (3)	3671 (3)	6856 (2)	37 (1)
C (2)	6644 (3)	3139 (3)	7171 (2)	39 (1)
C (3)	6360 (3)	2124 (3)	7100 (2)	37 (1)
C (4)	6489 (3)	1554 (3)	6633 (2)	35 (1)
C (5)	7098 (3)	1891 (3)	6259 (2)	34 (1)
C (6)	8933 (3)	2347 (3)	6959 (2)	47 (1)
C (7)	7352 (3)	4783 (3)	6901 (2)	37 (1)
C (8)	8211 (3)	5292 (3)	6783 (2)	43 (1)
C (9)	8346 (3)	6329 (3)	6863 (2)	48 (1)
C (10)	7617 (4)	6908 (3)	7058 (2)	55 (1)
C (11)	6748 (4)	6443 (3)	7161 (2)	56 (1)
C (12)	6606 (3)	5395 (3)	7079 (2)	47 (1)
C (13)	5922 (3)	559 (3)	6571 (2)	35 (1)
C (14)	4932 (3)	502 (3)	6675 (2)	40 (1)
C (15)	4420 (3)	-412 (3)	6661 (2)	44 (1)
C (16)	4879 (4)	-1298 (3)	6536 (2)	48 (1)
C (17)	5855 (4)	-1264 (3)	6420 (2)	45 (1)
C (18)	6368 (3)	-341 (3)	6435 (2)	39 (1)
C (19)	7101 (3)	1429 (3)	5713 (2)	33 (1)
C (20)	6232 (3)	1057 (3)	5384 (2)	37 (1)
C (21)	6267 (3)	640 (3)	4873 (2)	40 (1)
C (22)	7164 (3)	562 (3)	4675 (2)	44 (1)
C (23)	8038 (3)	919 (3)	4985 (2)	42 (1)
C (24)	8002 (3)	1347 (3)	5493 (2)	38 (1)
O (1)	2541 (2)	4329 (2)	6837 (1)	44 (1)
O (2)	3927 (2)	4139 (3)	6179 (1)	71 (1)
O (3)	2714 (2)	5207 (2)	5214 (1)	41 (1)
O (4)	2971 (3)	6437 (3)	6083 (1)	73 (1)
O (5)	1199 (3)	3809 (3)	5691 (2)	81 (1)
O (6)	1295 (3)	2478 (3)	4781 (1)	69 (1)
Li (1)	2477 (5)	4803 (5)	6002 (3)	46 (2)
N (1)	1168 (3)	5610 (3)	6280 (2)	61 (1)
N (2)	3397 (3)	3117 (3)	5104 (2)	47 (1)
C (25)	1024 (4)	5183 (5)	6824 (2)	68 (2)
C (26)	2038 (4)	4991 (5)	7155 (2)	67 (2)
C (27)	3553 (3)	4124 (4)	7077 (2)	50 (1)
C (28)	4009 (4)	3520 (4)	6665 (2)	70 (2)
C (29)	4648 (4)	3975 (5)	5811 (3)	77 (2)
C (30)	4381 (4)	3106 (4)	5460 (2)	68 (2)
C (31)	3306 (4)	3879 (4)	4663 (2)	56 (1)
C (32)	2480 (4)	4628 (3)	4715 (2)	49 (1)
C (33)	3120 (4)	6187 (3)	5126 (2)	56 (1)
C (34)	3592 (5)	6583 (4)	5675 (2)	74 (2)
C (35)	2025 (7)	7031 (5)	6008 (3)	141 (3)
C (36)	1372 (6)	6694 (5)	6375 (4)	109 (3)
C (37)	325 (4)	5352 (6)	5852 (2)	79 (2)
C (38)	254 (5)	4205 (7)	5777 (3)	106 (3)
C (39)	1360 (10)	2712 (6)	5728 (3)	162 (5)
C (40)	1074 (7)	2164 (5)	5296 (3)	115 (3)
C (41)	2108 (4)	1973 (4)	4579 (2)	64 (1)
C (42)	3122 (4)	2086 (3)	4916 (2)	61 (1)
C (43)	10090 (5)	-475 (5)	6016 (3)	86 (2)
C (44)	11283 (5)	-50 (10)	6708 (3)	172 (5)
C (45)	10400 (5)	-407 (6)	6951 (3)	103 (2)

C (46)	9617 (5)	-603 (5)	6489 (3)	87 (2)
O (7)	10640 (10)	400 (10)	6145 (5)	111 (6)
O (8)	11222 (6)	-260 (10)	6192 (4)	127 (6)

-----

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

TABLE 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for **[III-4]** [Li[2.2.2]]

P (1)-C (1)	1.801 (4)	P (1)-C (5)	1.815 (4)
P (1)-C (6)	1.859 (4)	C (1)-C (2)	1.396 (6)
C (1)-C (7)	1.466 (6)	C (2)-C (3)	1.387 (6)
C (3)-C (4)	1.410 (6)	C (4)-C (5)	1.395 (6)
C (4)-C (13)	1.506 (6)	C (5)-C (19)	1.481 (5)
C (7)-C (8)	1.393 (6)	C (7)-C (12)	1.404 (6)
C (8)-C (9)	1.381 (6)	C (9)-C (10)	1.382 (7)
C (10)-C (11)	1.372 (7)	C (11)-C (12)	1.398 (6)
C (13)-C (18)	1.386 (6)	C (13)-C (14)	1.392 (6)
C (14)-C (15)	1.379 (6)	C (15)-C (16)	1.372 (6)
C (16)-C (17)	1.382 (6)	C (17)-C (18)	1.389 (6)
C (19)-C (24)	1.402 (6)	C (19)-C (20)	1.404 (6)
C (20)-C (21)	1.386 (6)	C (21)-C (22)	1.369 (6)
C (22)-C (23)	1.382 (6)	C (23)-C (24)	1.386 (6)
O (1)-C (26)	1.410 (6)	O (1)-C (27)	1.422 (5)
O (1)-Li (1)	2.149 (7)	O (2)-C (29)	1.439 (6)
O (2)-C (28)	1.442 (6)	O (2)-Li (1)	2.114 (8)
O (3)-C (33)	1.425 (5)	O (3)-C (32)	1.442 (5)
O (3)-Li (1)	2.092 (7)	O (4)-C (34)	1.415 (6)
O (4)-C (35)	1.477 (8)	O (4)-Li (1)	2.242 (8)
O (5)-C (38)	1.411 (1)	O (5)-C (39)	1.461 (1)
O (5)-Li (1)	2.197 (8)	O (6)-C (40)	1.412 (7)
O (6)-C (41)	1.428 (6)	Li (1)-N (1)	2.245 (8)
N (1)-C (36)	1.459 (8)	N (1)-C (37)	1.466 (7)
N (1)-C (25)	1.499 (7)	N (2)-C (42)	1.459 (6)
N (2)-C (30)	1.471 (6)	N (2)-C (31)	1.472 (6)
C (25)-C (26)	1.499 (7)	C (27)-C (28)	1.492 (7)
C (29)-C (30)	1.445 (8)	C (31)-C (32)	1.500 (7)
C (33)-C (34)	1.502 (7)	C (35)-C (36)	1.421 (1)
C (37)-C (38)	1.521 (1)	C (39)-C (40)	1.301 (1)
C (41)-C (42)	1.492 (7)	C (43)-O (7)	1.381 (1)
C (43)-O (8)	1.411 (1)	C (43)-C (46)	1.421 (1)
C (44)-O (8)	1.291 (1)	C (44)-C (45)	1.481 (1)
C (44)-O (7)	1.631 (1)	C (45)-C (46)	1.451 (1)

C (1)-P (1)-C (5)	99.2 (2)	C (1)-P (1)-C (6)	101.2 (2)
C (5)-P (1)-C (6)	101.7 (2)	C (2)-C (1)-C (7)	120.7 (4)
C (2)-C (1)-P (1)	117.8 (3)	C (7)-C (1)-P (1)	121.3 (3)
C (3)-C (2)-C (1)	125.5 (4)	C (2)-C (3)-C (4)	123.1 (4)
C (5)-C (4)-C (3)	122.3 (4)	C (5)-C (4)-C (13)	122.9 (3)
C (3)-C (4)-C (13)	114.8 (3)	C (4)-C (5)-C (19)	124.0 (3)
C (4)-C (5)-P (1)	120.1 (3)	C (19)-C (5)-P (1)	115.9 (3)
C (8)-C (7)-C (12)	116.1 (4)	C (8)-C (7)-C (11)	122.0 (4)
C (12)-C (7)-C (1)	121.9 (4)	C (9)-C (8)-C (7)	122.3 (4)
C (8)-C (9)-C (10)	120.4 (4)	C (11)-C (10)-C (9)	119.0 (4)
C (10)-C (11)-C (12)	120.7 (4)	C (11)-C (12)-C (7)	121.3 (4)
C (18)-C (13)-C (14)	117.2 (4)	C (18)-C (13)-C (4)	122.2 (4)
C (14)-C (13)-C (4)	120.6 (4)	C (15)-C (14)-C (13)	121.8 (4)
C (16)-C (15)-C (14)	120.1 (4)	C (15)-C (16)-C (17)	119.4 (4)
C (16)-C (17)-C (18)	120.2 (4)	C (13)-C (18)-C (17)	121.2 (4)
C (24)-C (19)-C (20)	115.9 (4)	C (24)-C (19)-C (5)	120.5 (4)
C (20)-C (19)-C (5)	123.6 (4)	C (21)-C (20)-C (19)	121.7 (4)
C (22)-C (21)-C (20)	120.7 (4)	C (21)-C (20)-C (3)	119.5 (4)
C (22)-C (23)-C (24)	119.9 (4)	C (23)-C (22)-C (23)	122.2 (4)
C (26)-O (1)-C (27)	113.0 (3)	C (26)-O (1)-Li (1)	114.0 (3)
C (27)-O (1)-Li (1)	110.6 (3)	C (29)-O (2)-C (28)	118.1 (4)
C (29)-O (2)-Li (1)	127.9 (4)	C (28)-O (2)-Li (1)	110.8 (3)
C (33)-O (3)-C (32)	112.6 (3)	C (33)-O (3)-Li (1)	119.1 (3)

C (32)-O (3)-Li (1)	128.3 (3)	C (34)-O (4)-C (35)	115.2 (4)
C (34)-O (4)-Li (1)	105.3 (3)	C (35)-O (4)-Li (1)	104.8 (4)
C (38)-O (5)-C (39)	118.8 (6)	C (38)-O (5)-Li (1)	113.5 (4)
C (39)-O (5)-Li (1)	117.5 (6)	C (40)-O (6)-C (41)	117.2 (5)
O (3)-Li (1)-O (2)	91.9 (3)	O (3)-Li (1)-O (1)	169.0 (4)
O (2)-Li (1)-O (1)	77.3 (3)	O (3)-Li (1)-O (5)	92.5 (3)
O (2)-Li (1)-O (5)	118.2 (4)	O (1)-Li (1)-O (5)	94.6 (3)
O (3)-Li (1)-O (4)	75.9 (3)	O (2)-Li (1)-O (4)	97.2 (3)
O (1)-Li (1)-O (4)	102.8 (3)	O (5)-Li (1)-O (4)	143.3 (4)
O (3)-Li (1)-N (1)	113.7 (3)	O (2)-Li (1)-N (1)	150.2 (4)
O (1)-Li (1)-N (1)	76.2 (3)	O (5)-Li (1)-N (1)	77.4 (3)
O (4)-Li (1)-N (1)	75.9 (3)	C (36)-N (1)-C (37)	116.6 (5)
C (36)-N (1)-C (25)	105.3 (5)	C (37)-N (1)-C (25)	111.8 (4)
C (36)-N (1)-Li (1)	111.9 (4)	C (37)-N (1)-Li (1)	102.9 (4)
C (25)-N (1)-Li (1)	108.2 (3)	C (42)-N (2)-C (30)	110.1 (4)
C (42)-N (2)-C (31)	113.8 (4)	C (30)-N (2)-C (31)	114.6 (4)
N (1)-C (25)-C (26)	109.0 (4)	O (1)-C (26)-C (25)	105.6 (4)
O (1)-C (27)-C (28)	106.2 (4)	O (2)-C (28)-C (27)	106.5 (4)
O (2)-C (29)-C (30)	111.6 (5)	C (29)-C (30)-N (2)	118.1 (4)
N (2)-C (31)-C (32)	111.1 (4)	O (3)-C (32)-C (31)	110.6 (4)
O (3)-C (33)-C (34)	107.0 (4)	O (4)-C (34)-C (33)	112.7 (4)
C (36)-C (35)-O (4)	110.9 (5)	C (35)-C (36)-N (1)	108.4 (6)
N (1)-C (37)-C (38)	110.2 (5)	O (5)-C (38)-C (37)	109.9 (5)
C (40)-C (39)-O (5)	118.1 (8)	C (39)-C (40)-O (6)	120.3 (6)
O (6)-C (41)-C (42)	115.9 (4)	N (2)-C (42)-C (41)	115.8 (4)
O (7)-C (43)-O (8)	45.5 (7)	O (7)-C (43)-C (46)	101.4 (8)
O (8)-C (44)-C (46)	107.9 (6)	O (8)-C (44)-C (45)	107.7 (7)
O (8)-C (44)-O (7)	41.3 (8)	C (45)-C (44)-O (7)	96.2 (7)
C (46)-C (45)-C (44)	105.3 (6)	C (43)-C (46)-C (45)	105.5 (6)
C (43)-O (7)-C (44)	95.4 (8)	C (44)-O (8)-C (43)	110.9 (7)

TABLE 4. Anisotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for **[III-4]** [Li[2.2.2]]

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
P (1)	41 (1)	31 (1)	38 (1)	-2 (1)	9 (1)	-2 (1)
C (1)	42 (2)	32 (2)	38 (2)	0 (2)	8 (2)	0 (2)
C (2)	45 (2)	38 (2)	34 (2)	-4 (2)	10 (2)	4 (2)
C (3)	45 (2)	31 (2)	38 (2)	1 (2)	16 (2)	0 (2)
C (4)	37 (2)	28 (2)	41 (2)	3 (2)	6 (2)	3 (2)
C (5)	38 (2)	29 (2)	37 (2)	1 (2)	7 (2)	4 (2)
C (6)	46 (2)	41 (2)	53 (3)	-7 (2)	3 (2)	4 (2)
C (7)	47 (2)	33 (2)	33 (2)	4 (2)	7 (2)	3 (2)
C (8)	47 (2)	39 (2)	42 (2)	0 (2)	4 (2)	-1 (2)
C (9)	53 (3)	35 (2)	55 (3)	1 (2)	7 (2)	-10 (2)
C (10)	72 (3)	27 (2)	68 (3)	0 (2)	13 (3)	-1 (2)
C (11)	65 (3)	34 (3)	73 (3)	-1 (2)	24 (3)	10 (2)
C (12)	52 (3)	33 (2)	57 (3)	0 (2)	16 (2)	0 (2)
C (13)	41 (2)	32 (2)	32 (2)	4 (2)	7 (2)	2 (2)
C (14)	48 (3)	35 (2)	37 (2)	5 (2)	8 (2)	-2 (2)
C (15)	40 (2)	52 (3)	40 (2)	8 (2)	6 (2)	-7 (2)
C (16)	66 (3)	41 (3)	35 (2)	5 (2)	0 (2)	-15 (2)
C (17)	64 (3)	34 (2)	35 (2)	-2 (2)	4 (2)	0 (2)
C (18)	49 (2)	34 (2)	34 (2)	2 (2)	7 (2)	-1 (2)
C (19)	40 (2)	25 (2)	35 (2)	2 (2)	7 (2)	2 (2)
C (20)	44 (2)	28 (2)	39 (2)	6 (2)	7 (2)	1 (2)
C (21)	54 (3)	31 (2)	35 (2)	0 (2)	4 (2)	-6 (2)
C (22)	63 (3)	34 (2)	36 (2)	0 (2)	9 (2)	2 (2)
C (23)	54 (3)	36 (2)	38 (2)	1 (2)	14 (2)	0 (2)
C (24)	45 (2)	31 (2)	38 (2)	3 (2)	5 (2)	0 (2)
O (1)	51 (2)	44 (2)	38 (2)	-2 (1)	6 (1)	0 (1)
O (2)	51 (2)	122 (3)	40 (2)	-5 (2)	4 (2)	31 (2)
O (3)	53 (2)	28 (2)	41 (1)	4 (1)	8 (1)	-4 (1)
O (4)	114 (3)	53 (2)	63 (2)	-13 (2)	47 (2)	-24 (2)
O (5)	124 (3)	72 (3)	57 (2)	-12 (2)	47 (2)	-38 (2)
O (6)	90 (3)	60 (2)	59 (2)	-6 (2)	20 (2)	-29 (2)

Li(1)	49(4)	47(4)	42(4)	10(3)	8(3)	9(3)
N(1)	47(2)	43(2)	90(3)	-1(2)	-2(2)	10(2)
N(2)	57(2)	35(2)	52(2)	-10(2)	16(2)	-4(2)
C(25)	59(3)	102(4)	46(3)	-20(3)	8(2)	13(3)
C(26)	52(3)	102(4)	46(3)	-22(3)	10(2)	14(3)
C(27)	49(3)	61(3)	37(2)	5(2)	-5(2)	11(2)
C(28)	67(3)	69(3)	68(4)	-3(3)	-10(3)	33(3)
C(29)	68(4)	82(4)	85(4)	-5(3)	23(3)	7(3)
C(30)	49(3)	70(3)	88(4)	-25(3)	20(3)	7(3)
C(31)	71(3)	49(3)	54(3)	-14(2)	29(2)	-19(2)
C(32)	65(3)	47(3)	34(2)	4(2)	-1(2)	-17(2)
C(33)	78(3)	37(2)	58(3)	-4(2)	28(3)	-15(2)
C(34)	104(4)	60(3)	68(3)	-23(3)	46(3)	-39(3)
C(35)	250(8)	64(4)	147(6)	49(4)	155(6)	98(5)
C(36)	108(5)	58(4)	176(8)	24(4)	65(5)	31(4)
C(37)	43(3)	141(6)	52(3)	14(3)	5(2)	19(3)
C(38)	85(4)	179(8)	59(4)	-32(4)	23(3)	-79(5)
C(39)	350(10)	72(5)	76(5)	-5(4)	84(7)	-79(7)
C(40)	201(8)	68(4)	92(5)	5(4)	76(5)	-22(5)
C(41)	95(4)	45(3)	57(3)	-13(2)	25(3)	-19(3)
C(42)	92(4)	36(3)	54(3)	-8(2)	11(3)	-1(2)
C(43)	74(4)	104(5)	75(4)	25(4)	-6(3)	2(4)
C(44)	52(4)	400(20)	62(4)	-89(7)	6(3)	-39(6)
C(45)	102(5)	124(6)	82(5)	35(4)	10(4)	11(4)
C(46)	88(4)	93(4)	83(4)	-30(4)	23(4)	-16(4)
O(7)	130(10)	100(10)	91(8)	59(7)	-26(8)	-75(8)
O(8)	55(5)	260(20)	61(6)	-27(7)	14(4)	-39(7)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form  
2  $\pi$ i·2 [h\*2a\*+2U(11) +....+ 2hka\*b\*U(12)]

TABLE 5. Hydrogen Coordinates (A x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for [III-4][Li2.2.2]

atom	x	y	z	U (eq)
H(2)	6406	3502	7458	46
H(3)	6065	1798	7380	44
H(6A)	8598	2019	7238	71
H(6B)	9395	2874	7129	71
H(6C)	9313	1835	6785	71
H(8)	8718	4912	6643	51
H(9)	8945	6645	6784	57
H(10)	7715	7619	7121	66
H(11)	6238	6837	7289	67
H(12)	5992	5090	7144	56
H(14)	4600	1110	6757	48
H(15)	3747	-428.0000	6738	53
H(16)	4530	-1929	6530	57
H(17)	6176	-1873	6329	54
H(18)	7036	-326	6351	47
H(20)	5603	1092	5516	44
H(21)	5662	406	4658	48
H(22)	7185	264	4327	53
H(23)	8662	871	4850	51
H(24)	8609	1594	5700	46
H(25A)	637	4538	6773	82
H(25B)	640	5672	7016	82
H(26A)	2416	5637	7227	80
H(26B)	1964	4669	7508	80
H(27A)	3569	3730	7419	61
H(27B)	3929	4769	7162	61
H(28A)	4726	3367	6803	84
H(28B)	3643	2869	6587	84
H(29A)	5324	3864	6026	93
H(29B)	4862	4592	5583	93

H(30A)	4405	2492	5694	82
H(30B)	4910	3025	5224	82
H(31A)	3161	3529	4305	67
H(31B)	3953	4248	4676	67
H(32A)	2397	5098	4398	59
H(32B)	1837	4258	4715	59
H(33A)	2579	6654	4959	67
H(33B)	3633	6134	4879	67
H(34A)	4244	6232	5787	89
H(34B)	3732	7320	5644	89
H(35A)	2182	7763	6073	169
H(35B)	1681	6954	5626	169
H(36A)	732	7085	6314	131
H(36B)	1694	6804	6758	131
H(37A)	425	5678	5504	95
H(37B)	-312	5614	5955	95
H(38A)	47	3886	6105	128
H(38B)	-263	4041	5459	128
H(39A)	2094	2595	5841	194
H(39B)	1015	2451	6025	194
H(40A)	333	2089	5261	138
H(40B)	1366	1474	5368	138
H(41A)	2147	2236	4208	77
H(41B)	1947	1237	4543	77
H(42A)	3149	1638	5240	73
H(42B)	3635	1837	4700	73
H(43A)	10533	-1061	5964	103
H(43B)	9587	-384.0000	5683	103
H(44A)	11740	-609	6639	206
H(44B)	11668	491	6930	206
H(45A)	10567	-1038	7165	124
H(45B)	10178	120	7192	104
H(46A)	9351	-1305	6506	104
H(46B)	9053	-114	6486	104

6) Anton de phosphinine [III-5][Li[EO<sub>2</sub>]]

Table 1. Crystal data for [III-5][Li[EtO <sub>2</sub> ]].	
Molecular formula	C <sub>11</sub> H <sub>6</sub> LiO <sub>PSi<sub>2</sub></sub>
Molecular weight	530.78
Crystal habit	plate
Crystal dimensions (mm)	0.18x0.18x0.08
Crystal system	monoclinic
Space group	P21/c
a (Å)	10.101(5)
b (Å)	18.754(5)
c (Å)	34.757(5)
$\alpha$ (°)	90.000(5)
$\beta$ (°)	94.110(5)
$\gamma$ (°)	90.000(5)
V (Å <sup>3</sup> )	6567(4)
Z	8
d (g·cm <sup>-3</sup> )	1.074
F(00)	2304
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	0.177
Absorption corrections	multiple scans ; 0.9689 min, 0.9860 max
Diffraction	KappaCCD
X-ray source	MoK $\alpha$
$\lambda$ (Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(10)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum $\theta$	21.93
HKL ranges	-10 10 ; -19 18 ; -36 36
Reflections measured	14215
Unique data	7937
Rint	0.0262

Reflections used 5910  
Criterion >2sigma(I)  
Refinement type Fsqd  
Hydrogen atoms mixed  
Parameters refined 721  
Reflections / parameter 8  
R1 0.1649  
wR2 0.0559  
GoF 1.032  
Weights a, b 0.0903 ; 5.7032  
difference peak / hole (e Å<sup>-3</sup>) 1.389(0.053) / -0.481(0.053)

TABLE 2. Atomic Coordinates (A x 10<sup>-4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>-3</sup>) for [III-5][Li[EtO<sub>2</sub>]].

atom	x	y	z	U (eq)
P (1)	3247(1)	7513(1)	9436(1)	35(1)
P (2)	-4847(1)	7626(1)	6674(1)	30(1)
Si (2)	3174(1)	5851(1)	9546(1)	40(1)
Si (3)	-5375(1)	8595(1)	7384(1)	43(1)
Si (4)	-3708(1)	6094(1)	6678(1)	40(1)
O (1)	-703(2)	7110(1)	10040(1)	40(1)
O (2)	-2109(3)	7077(2)	7753(1)	55(1)
C (1)	1878(4)	8148(2)	9435(1)	33(1)
C (2)	721(4)	8006(2)	9201(1)	37(1)
C (3)	375(4)	7327(2)	9053(1)	38(1)
C (4)	1092(4)	6694(2)	9145(1)	34(1)
C (5)	2314(4)	6680(2)	9360(1)	32(1)
C (6)	4027(4)	7696(2)	8960(1)	50(1)
C (7)	5478(5)	7477(3)	9025(2)	80(2)
C (8)	3997(8)	8500(3)	8889(2)	129(3)
C (9)	3419(5)	7292(4)	8617(1)	91(2)
Si (1)	2167(1)	8974(1)	9732(1)	53(1)
C (10)	3280(10)	8829(7)	10133(4)	83(3)
C (11)	380(10)	9120(6)	9965(3)	73(2)
C (12)	2400(20)	9846(8)	9478(6)	48(3)
C (10A)	4110(10)	9012(5)	9899(3)	83(3)
C (11A)	1450(10)	9001(5)	10183(2)	73(2)
C (12A)	1864(7)	9804(4)	9463(4)	48(3)
C (13)	-286(7)	8582(3)	9111(2)	58(1)
C (14)	-1149(5)	8756(3)	9435(2)	59(3)
C (15)	-2151(8)	9248(5)	9372(4)	75(3)
C (16)	-2370(10)	9531(8)	9032(6)	79(3)
C (17)	-1520(20)	9410(10)	8718(6)	76(7)
C (18)	-505(8)	8890(4)	8805(2)	65(3)
C (13A)	-329(8)	8556(4)	9107(2)	58(1)
C (14A)	-1558(8)	8545(4)	9096(2)	59(4)
C (15A)	-2460(10)	9050(10)	8941(6)	78(6)
C (16A)	-2100(20)	9570(10)	8730(10)	53(6)
C (17A)	-730(20)	9588(7)	8622(4)	41(4)
C (18A)	160(10)	9109(6)	8779(4)	36(3)
C (19)	407(4)	6021(2)	9008(1)	39(1)
C (20)	910(4)	5626(2)	8715(1)	47(1)
C (21)	295(5)	5007(2)	8579(1)	60(1)
C (22)	-840(5)	4778(3)	8737(1)	65(1)
C (23)	-1365(5)	5159(3)	9028(2)	71(1)
C (24)	-743(4)	5784(2)	9158(1)	59(1)
C (25)	4240(5)	5442(3)	9186(1)	70(1)
C (26)	2047(5)	5137(2)	9700(2)	68(1)
C (27)	4295(4)	6076(2)	9977(1)	56(1)
C (28)	1045(5)	6863(3)	10514(1)	78(2)
C (29)	-417(4)	6891(3)	10433(1)	58(1)
C (30)	-2105(4)	7114(2)	9923(1)	48(1)
C (31)	-2856(4)	7691(3)	10111(1)	64(1)
C (32)	-4221(3)	8303(2)	7016(1)	31(1)

C (33)	-2903(4)	8529(2)	6995(1)	33(1)
C (34)	-1932(4)	8127(2)	6812(1)	35(1)
C (35)	-2128(3)	7420(2)	6674(1)	30(1)
C (36)	-3359(3)	7071(2)	6666(1)	31(1)
C (37)	-4998(3)	8087(2)	6188(1)	32(1)
C (38)	-5479(4)	7514(2)	5898(1)	40(1)
C (39)	-3764(4)	8439(2)	6047(1)	42(1)
C (40)	-6083(4)	8651(2)	6217(1)	44(1)
C (41)	-6444(5)	7823(3)	7494(1)	70(2)
C (42)	-4484(4)	8865(2)	7852(1)	53(1)
C (43)	-6524(5)	9339(3)	7229(1)	72(2)
C (44)	-2429(4)	9216(2)	7172(1)	41(1)
C (45)	-1274(5)	9264(3)	7414(1)	60(1)
C (46)	-869(6)	9915(4)	7575(2)	86(2)
C (47)	-1583(7)	10510(4)	7490(2)	90(2)
C (48)	-2703(6)	10485(3)	7242(2)	72(2)
C (49)	-3128(4)	9839(2)	7084(1)	52(1)
C (50)	-924(3)	7059(2)	6541(1)	32(1)
C (51)	-1042(4)	6656(2)	6206(1)	39(1)
C (52)	48(4)	6337(2)	6059(1)	49(1)
C (53)	1297(4)	6431(2)	6247(1)	51(1)
C (54)	1440(4)	6834(2)	6578(1)	51(1)
C (55)	328(4)	7145(2)	6725(1)	41(1)
C (56)	-4916(5)	5942(2)	7052(2)	67(1)
C (57)	-4501(5)	5728(2)	6215(1)	61(1)
C (58)	-2225(4)	5525(2)	6818(1)	55(1)
C (59)	-3129(8)	6296(3)	8207(2)	111(2)
C (60)	-2100(10)	6387(5)	7910(2)	167(4)
C (61)	162(5)	7445(5)	7854(2)	129(3)
C (62)	-1326(7)	7575(4)	8006(2)	122(3)
Li (1)	670(6)	7247(3)	9701(2)	40(2)
Li (2)	-2766(6)	7446(3)	7280(2)	42(2)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

TABLE 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for [III-5][Li[EtO<sub>2</sub>]].

P (1)-C (1)	1.824(4)	P (1)-C (5)	1.834(4)
P (1)-C (6)	1.914(4)	P (1)-Li (1)	2.868(6)
P (2)-C (32)	1.821(4)	P (2)-C (36)	1.830(4)
P (2)-C (37)	1.896(3)	P (2)-Li (2)	2.886(6)
Si (2)-C (27)	1.860(4)	Si (2)-C (26)	1.861(5)
Si (2)-C (25)	1.874(5)	Si (2)-C (5)	1.874(4)
Si (3)-C (41)	1.863(5)	Si (3)-C (43)	1.869(5)
Si (3)-C (42)	1.872(4)	Si (3)-C (32)	1.873(4)
Si (4)-C (36)	1.868(4)	Si (4)-C (56)	1.869(5)
Si (4)-C (58)	1.874(4)	Si (4)-C (57)	1.875(4)
O (1)-C (29)	1.435(5)	O (1)-C (30)	1.445(4)
O (1)-Li (1)	1.899(6)	O (2)-C (60)	1.40(1)
O (2)-C (62)	1.472(7)	O (2)-Li (2)	1.864(6)
C (1)-C (2)	1.401(5)	C (1)-Si (1)	1.873(4)
C (1)-Li (1)	2.316(7)	C (2)-C (3)	1.409(5)
C (2)-C (13A)	1.499(8)	C (2)-C (13)	1.501(7)
C (2)-Li (1)	2.252(7)	C (3)-C (4)	1.413(5)
C (3)-Li (1)	2.258(7)	C (4)-C (5)	1.397(5)
C (4)-C (19)	1.500(5)	C (4)-Li (1)	2.262(7)
C (5)-Li (1)	2.362(7)	C (6)-C (9)	1.506(7)
C (6)-C (7)	1.522(6)	C (6)-C (8)	1.526(7)
Si (1)-C (10)	1.751(1)	Si (1)-C (11A)	1.778(8)
Si (1)-C (12A)	1.829(6)	Si (1)-C (12)	1.88(1)
Si (1)-C (10A)	2.01(1)	Si (1)-C (11)	2.05(1)
C (13)-C (18)	1.22(1)	C (13)-C (14)	1.506(1)
C (14)-C (15)	1.38(1)	C (15)-C (16)	1.30(2)
C (16)-C (17)	1.45(3)	C (17)-C (18)	1.44(2)
C (13A)-C (14A)	1.2395	C (13A)-C (18A)	1.64(1)
C (14A)-C (15A)	1.40(1)	C (15A)-C (16A)	1.28(5)
C (16A)-C (17A)	1.46(3)	C (17A)-C (18A)	1.36(2)

C(19)-C(24)	1.380(6)	C(19)-C(20)	1.384(5)	C(2)-C(13)-C(14)	114.9(3)	C(15)-C(14)-C(13)	119.1(6)
C(20)-C(21)	1.385(6)	C(21)-C(22)	1.375(6)	C(16)-C(15)-C(14)	120(1)	C(15)-C(16)-C(17)	123(1)
C(21)-C(22)	1.375(7)	C(22)-C(23)	1.390(6)	C(18)-C(17)-C(16)	114(2)	C(13)-C(18)-C(17)	126(1)
C(28)-C(29)	1.484(6)	C(30)-C(31)	1.498(6)	C(14A)-C(13A)-C(2)	133.4(3)	C(14A)-C(13A)-C(18A)	110.0(5)
C(32)-C(33)	1.405(5)	C(32)-Li(2)	2.322(7)	C(2)-C(13A)-C(18A)	110.0(7)	C(13A)-C(14A)-C(15A)	128.7(8)
C(33)-C(34)	1.422(5)	C(33)-C(44)	1.493(5)	C(16A)-C(15A)-C(14A)	122(2)	C(15A)-C(16A)-C(17A)	119(2)
C(33)-Li(2)	2.261(7)	C(34)-C(35)	1.418(5)	C(18A)-C(17A)-C(16A)	119(1)	C(17A)-C(18A)-C(13A)	118(1)
C(34)-Li(2)	2.276(7)	C(35)-C(36)	1.404(5)	C(24)-C(19)-C(20)	117.9(4)	C(24)-C(19)-C(4)	122.2(3)
C(35)-C(50)	1.495(5)	C(35)-Li(2)	2.245(7)	C(20)-C(19)-C(4)	119.9(4)	C(19)-C(20)-C(21)	121.4(4)
C(36)-Li(2)	2.285(7)	C(37)-C(39)	1.522(5)	C(22)-C(21)-C(20)	119.4(4)	C(23)-C(22)-C(21)	120.6(4)
C(37)-C(38)	1.529(5)	C(37)-C(40)	1.532(5)	C(22)-C(23)-C(24)	119.2(5)	C(19)-C(24)-C(23)	121.5(4)
C(44)-C(49)	1.388(6)	C(44)-C(45)	1.391(6)	O(1)-C(29)-C(28)	108.7(3)	O(1)-C(30)-C(31)	113.5(3)
C(45)-C(46)	1.393(7)	C(46)-C(47)	1.350(8)	C(33)-C(32)-P(2)	117.5(3)	C(33)-C(32)-Si(3)	125.9(3)
C(47)-C(48)	1.373(8)	C(48)-C(49)	1.385(6)	P(2)-C(32)-Si(3)	116.5(2)	C(33)-C(32)-Li(2)	69.8(3)
C(50)-C(55)	1.385(5)	C(50)-C(51)	1.385(5)	P(2)-C(32)-Li(2)	87.4(2)	Si(3)-C(32)-Li(2)	109.9(2)
C(51)-C(52)	1.381(6)	C(52)-C(53)	1.389(6)	C(32)-C(33)-C(34)	123.3(3)	C(32)-C(33)-C(44)	121.1(3)
C(53)-C(54)	1.377(6)	C(54)-C(55)	1.394(5)	C(34)-C(33)-C(44)	115.6(3)	C(32)-C(33)-Li(2)	74.5(3)
C(59)-C(60)	1.53(1)	C(61)-C(62)	1.55(1)	C(35)-C(34)-C(33)	124.2(3)	C(35)-C(34)-Li(2)	70.6(3)

C(1)-P(1)-C(5)	100.0(2)	C(1)-P(1)-C(6)	104.0(2)	C(36)-C(35)-C(50)	121.4(3)	C(34)-C(35)-C(50)	123.0(3)
C(5)-P(1)-C(6)	105.5(2)	C(1)-P(1)-Li(1)	53.7(2)	C(36)-C(35)-C(50)	121.4(3)	C(34)-C(35)-C(50)	115.6(3)
C(32)-P(2)-C(36)	99.1(2)	C(32)-P(2)-C(37)	138.6(2)	C(50)-C(35)-Li(2)	73.5(3)	C(34)-C(35)-Li(2)	72.9(3)
C(36)-P(2)-C(37)	105.0(2)	C(32)-P(2)-Li(2)	105.4(2)	C(35)-C(36)-Si(4)	126.5(3)	C(35)-C(36)-P(2)	117.6(3)
C(36)-P(2)-Li(2)	52.3(2)	C(37)-P(2)-Li(2)	53.5(2)	C(35)-C(36)-Li(2)	70.4(2)	P(2)-C(36)-Li(2)	88.4(2)
C(27)-Si(2)-C(26)	106.4(2)	C(27)-Si(2)-C(25)	135.4(2)	Si(4)-C(36)-Li(2)	108.6(2)	C(39)-C(37)-C(38)	108.7(3)
C(26)-Si(2)-C(25)	106.9(2)	C(27)-Si(2)-C(5)	106.6(2)	C(39)-C(37)-C(40)	119.2(3)	C(38)-C(37)-C(40)	109.5(3)
C(26)-Si(2)-C(5)	114.8(2)	C(25)-Si(2)-C(5)	109.3(2)	C(39)-C(37)-P(2)	118.0(2)	C(38)-C(37)-P(2)	105.6(2)
C(41)-Si(3)-C(43)	106.3(3)	C(41)-Si(2)-C(5)	112.5(2)	C(40)-C(37)-P(2)	105.5(2)	C(49)-C(44)-C(45)	118.0(4)
C(43)-Si(3)-C(42)	107.4(2)	C(41)-Si(3)-C(42)	106.3(2)	C(49)-C(44)-C(33)	119.5(4)	C(45)-C(44)-C(33)	122.5(4)
C(43)-Si(3)-C(32)	115.2(2)	C(42)-Si(3)-C(32)	108.1(2)	C(46)-C(45)-C(46)	120.7(5)	C(47)-C(46)-C(45)	119.9(5)
C(36)-Si(4)-C(56)	107.4(2)	C(36)-Si(4)-C(58)	112.9(2)	C(46)-C(47)-C(48)	120.9(5)	C(47)-C(48)-C(49)	119.7(5)
C(56)-Si(4)-C(58)	106.4(2)	C(36)-Si(4)-C(57)	114.6(2)	C(48)-C(49)-C(44)	120.7(5)	C(55)-C(50)-C(51)	118.2(3)
C(56)-Si(4)-C(57)	106.4(2)	C(58)-Si(4)-C(57)	114.2(2)	C(55)-C(50)-C(35)	122.7(3)	C(51)-C(50)-C(35)	119.1(3)
C(29)-O(1)-C(30)	113.2(3)	C(29)-O(1)-Li(1)	107.4(2)	C(52)-C(51)-C(50)	121.6(4)	C(51)-C(52)-C(53)	119.6(4)
C(30)-O(1)-Li(1)	124.8(3)	C(60)-O(2)-C(62)	121.5(3)	C(54)-C(53)-C(52)	119.9(4)	C(53)-C(54)-C(55)	119.8(4)
C(60)-O(2)-Li(2)	132.6(4)	C(62)-O(2)-Li(2)	111.4(5)	C(50)-C(55)-C(54)	121.0(4)	O(2)-C(60)-C(59)	112.1(6)
C(2)-C(1)-P(1)	118.5(3)	C(2)-C(1)-Si(1)	115.6(4)	O(2)-C(62)-C(61)	108.4(6)	O(1)-Li(1)-C(2)	128.5(3)
P(1)-C(1)-Si(1)	116.8(2)	C(2)-C(1)-Li(1)	124.5(3)	O(1)-Li(1)-C(3)	125.3(3)	C(2)-Li(1)-C(3)	36.4(2)
P(1)-C(1)-Li(1)	86.8(2)	Si(1)-C(1)-Li(1)	69.7(3)	O(1)-Li(1)-C(4)	131.2(3)	O(2)-Li(1)-C(3)	67.2(2)
C(1)-C(2)-C(3)	123.9(3)	C(1)-C(2)-C(13A)	116.7(2)	C(2)-Li(1)-C(1)	36.4(2)	O(1)-Li(1)-C(1)	140.8(3)
C(3)-C(2)-C(13A)	113.0(4)	C(1)-C(2)-C(13)	123.0(4)	C(3)-Li(1)-P(1)	35.7(2)	C(3)-Li(1)-C(1)	65.7(2)
C(3)-C(2)-C(13)	115.4(4)	C(13A)-C(2)-C(13)	120.6(4)	C(4)-Li(1)-C(1)	81.7(2)	O(1)-Li(1)-C(5)	145.3(3)
C(1)-C(2)-Li(1)	74.6(3)	C(3)-C(2)-Li(1)	2.5(5)	C(2)-Li(1)-C(5)	80.8(2)	C(3)-Li(1)-C(5)	64.8(2)
C(2)-C(3)-C(4)	123.3(4)	C(13)-C(2)-Li(1)	72.0(3)	C(4)-Li(1)-C(5)	35.1(2)	C(1)-Li(1)-C(5)	73.6(2)
C(2)-C(3)-Li(1)	124.5(3)	C(2)-C(3)-Li(1)	124.2(4)	O(1)-Li(1)-P(1)	160.6(3)	C(2)-Li(1)-P(1)	64.5(2)
C(4)-C(3)-Li(1)	71.9(3)	C(5)-C(4)-C(3)	71.6(3)	C(3)-Li(1)-P(1)	74.0(2)	C(4)-Li(1)-P(1)	64.7(2)
C(5)-C(4)-C(19)	121.6(3)	C(3)-C(4)-C(19)	123.7(3)	C(1)-Li(1)-P(1)	39.4(1)	C(5)-Li(1)-P(1)	39.6(1)
C(5)-C(4)-Li(1)	76.4(3)	C(3)-C(4)-Li(1)	114.7(3)	O(2)-Li(2)-C(35)	135.4(3)	O(2)-Li(2)-C(33)	136.7(4)
C(19)-C(4)-Li(1)	123.0(3)	C(4)-C(5)-P(1)	71.6(3)	C(35)-Li(2)-C(33)	67.7(2)	O(2)-Li(2)-C(34)	135.5(4)
C(4)-C(5)-Si(2)	124.8(3)	P(1)-C(5)-Si(2)	119.1(3)	O(2)-Li(2)-C(36)	36.5(2)	C(33)-Li(2)-C(34)	36.5(2)
C(4)-C(5)-Li(1)	68.6(2)	P(1)-C(5)-Li(1)	115.9(2)	C(33)-Li(2)-C(36)	139.8(4)	C(35)-Li(2)-C(36)	36.1(2)
Si(2)-C(5)-Li(1)	121.6(2)	C(9)-C(6)-C(7)	85.3(2)	C(33)-Li(2)-C(36)	82.1(2)	C(34)-Li(2)-C(36)	65.9(2)
C(9)-C(6)-C(8)	111.6(5)	C(7)-C(6)-C(8)	108.4(4)	O(2)-Li(2)-C(32)	141.4(4)	C(35)-Li(2)-C(32)	82.0(2)
C(9)-C(6)-P(1)	115.1(3)	C(7)-C(6)-P(1)	107.4(5)	C(33)-Li(2)-C(32)	35.7(2)	C(34)-Li(2)-C(32)	65.5(2)
C(8)-C(6)-P(1)	108.1(3)	C(10)-Si(1)-C(11A)	65.3(6)	C(36)-Li(2)-C(32)	74.2(2)	O(2)-Li(2)-P(2)	151.9(3)
C(10)-Si(1)-C(12A)	127.8(3)	C(11A)-Si(1)-C(11)	111.2(6)	C(35)-Li(2)-P(2)	64.0(2)	C(33)-Li(2)-P(2)	63.7(2)
C(10)-Si(1)-C(11)	112.1(4)	C(11A)-Si(1)-C(1)	116.9(3)	C(34)-Li(2)-P(2)	72.6(2)	C(36)-Li(2)-P(2)	39.3(1)
C(11A)-Si(1)-C(11)	114.2(4)	C(10)-Si(1)-C(12)	114.4(7)	C(32)-Li(2)-P(2)	39.1(1)		
C(11)-Si(1)-C(12)	117.6(7)	C(12A)-Si(1)-C(12)	16.9(6)				
C(11)-Si(1)-C(10A)	118.8(6)	C(10)-Si(1)-C(10A)	38.3(5)				
C(11)-Si(1)-C(10A)	101.4(5)	C(12A)-Si(1)-C(10A)	104.0(4)				
C(10)-Si(1)-C(10A)	107.4(3)	C(12)-Si(1)-C(10A)	87.2(6)				
C(10)-Si(1)-C(11)	103.9(6)	C(11A)-Si(1)-C(11)	38.7(4)				
C(12A)-Si(1)-C(11)	88.2(5)	C(1)-Si(1)-C(11)	102.7(4)				
C(12)-Si(1)-C(11)	102.4(7)	C(10A)-Si(1)-C(11)	138.8(5)				
C(18)-C(13)-C(2)	126.8(7)	C(18)-C(13)-C(14)	118.1(6)				

TABLE 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for [III-5][Li[EtO<sub>2</sub>]].

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
P(1)	36(1)	33(1)	36(1)	3(1)	0(1)	3(1)
P(2)	27(1)	31(1)	32(1)	3(1)	-2(1)	-1(1)

Si(2)	47(1)	29(1)	42(1)	-2(1)	-7(1)	7(1)	C(54)	34(3)	56(3)	62(3)	-2(2)	1(2)	0(2)
Si(3)	38(1)	54(1)	37(1)	-5(1)	4(1)	1(1)	C(55)	34(2)	48(3)	41(2)	-1(2)	1(2)	0(2)
Si(4)	33(1)	29(1)	57(1)	10(1)	4(1)	0(1)	C(56)	54(3)	45(3)	105(4)	31(3)	28(3)	4(2)
O(1)	36(2)	47(2)	38(2)	7(1)	4(1)	0(1)	C(57)	53(3)	37(3)	90(3)	-7(2)	-11(2)	-6(2)
O(2)	56(2)	68(2)	40(2)	10(2)	-10(1)	10(2)	C(58)	46(3)	41(3)	78(3)	17(2)	7(2)	5(2)
C(1)	39(2)	28(2)	34(2)	3(2)	7(2)	4(2)	C(59)	186(7)	88(4)	66(4)	9(3)	56(4)	15(5)
C(2)	39(2)	32(2)	41(2)	7(2)	7(2)	6(2)	C(60)	260(10)	130(7)	103(6)	-10(5)	-41(7)	79(7)
C(3)	37(2)	40(2)	35(2)	2(2)	-2(2)	5(2)	C(61)	42(3)	250(10)	90(4)	11(5)	-7(3)	-10(4)
C(4)	40(2)	36(2)	27(2)	0(2)	3(2)	3(2)	C(62)	121(6)	164(7)	80(4)	-1(5)	-11(4)	7(5)
C(5)	38(2)	29(2)	28(2)	-2(2)	1(2)	5(2)	Li(1)	41(4)	37(4)	43(4)	-2(3)	11(3)	-2(3)
C(6)	49(3)	50(3)	53(3)	7(2)	19(2)	7(2)	Li(2)	37(4)	50(4)	38(3)	5(3)	-3(3)	5(3)
C(7)	48(3)	115(5)	79(3)	-21(3)	11(3)	11(3)	-----						
C(8)	179(7)	73(4)	152(6)	52(4)	34(4)	34(4)	The anisotropic displacement factor exponent takes the form						
C(9)	70(4)	172(6)	33(3)	9(3)	11(2)	-13(4)	2 pi^2 [h^2a**2U(11) +...+ 2hka*b*U(12)]						
Si(1)	85(1)	29(1)	44(1)	1(1)	2(1)	3(1)	-----						
C(10)	73(7)	58(5)	113(8)	-31(5)	5(5)	5(5)	-----						
C(11)	110(7)	51(4)	61(5)	-13(4)	-11(5)	-11(5)	-----						
C(12)	40(10)	36(3)	68(3)	0(3)	16(6)	-12(4)	-----						
C(10A)	73(7)	58(5)	113(8)	-31(5)	5(5)	5(5)	-----						
C(11A)	110(7)	51(4)	61(5)	-13(4)	-11(5)	-11(5)	-----						
C(12A)	40(10)	36(3)	68(3)	0(3)	16(6)	-12(4)	-----						
C(13)	37(3)	36(3)	99(4)	2(3)	-11(3)	1(2)	-----						
C(14)	46(5)	38(5)	96(7)	4(4)	20(5)	10(4)	-----						
C(15)	51(6)	46(5)	130(10)	-3(6)	22(6)	2(4)	-----						
C(16)	44(7)	60(10)	120(10)	-10(10)	-22(8)	14(6)	-----						
C(17)	60(20)	80(10)	80(10)	8(8)	-20(10)	20(10)	-----						
C(18)	80(10)	59(8)	58(6)	-10(5)	-2(7)	20(7)	-----						
C(13A)	37(3)	36(3)	99(4)	2(3)	-11(3)	1(2)	-----						
C(14A)	28(7)	53(8)	100(10)	36(7)	13(6)	-4(6)	-----						
C(15A)	33(8)	40(10)	160(20)	20(10)	0(10)	8(8)	-----						
C(16A)	10(10)	40(10)	110(20)	10(10)	0(8)	0(8)	-----						
C(17A)	40(10)	34(7)	51(7)	13(5)	4(6)	6(7)	-----						
C(18A)	34(8)	27(7)	48(7)	11(5)	2(6)	3(6)	-----						
C(19)	41(3)	35(2)	39(2)	-5(2)	-4(2)	4(2)	-----						
C(20)	50(3)	46(3)	44(2)	-10(2)	0(2)	-2(2)	-----						
C(21)	68(3)	58(3)	53(3)	-21(2)	5(2)	-6(3)	-----						
C(22)	69(3)	51(3)	73(3)	-18(3)	-5(3)	-13(3)	-----						
C(23)	56(3)	60(3)	99(4)	-25(3)	18(3)	-20(3)	-----						
C(24)	51(3)	57(3)	70(3)	-20(2)	13(2)	-6(2)	-----						
C(25)	86(4)	52(3)	71(3)	-9(2)	6(3)	27(3)	-----						
C(26)	70(3)	41(3)	89(4)	17(2)	-15(3)	-4(2)	-----						
C(27)	67(3)	39(2)	57(3)	0(2)	-22(2)	12(2)	-----						
C(28)	57(3)	117(5)	57(3)	6(3)	-15(2)	15(3)	-----						
C(29)	60(3)	72(3)	42(3)	14(2)	5(2)	1(3)	-----						
C(30)	31(2)	54(3)	60(3)	3(2)	2(2)	5(2)	-----						
C(31)	48(3)	74(3)	71(3)	10(3)	16(2)	12(3)	-----						
C(32)	29(2)	30(2)	32(2)	3(2)	0(2)	1(2)	-----						
C(33)	34(2)	34(2)	30(2)	3(2)	-5(2)	-5(2)	-----						
C(34)	27(2)	40(2)	37(2)	2(2)	0(2)	-6(2)	-----						
C(35)	27(2)	33(2)	29(2)	5(2)	-1(2)	0(2)	-----						
C(36)	30(2)	31(2)	31(2)	4(2)	0(2)	-2(2)	-----						
C(37)	31(2)	33(2)	32(2)	3(2)	2(2)	2(2)	-----						
C(38)	42(2)	43(2)	36(2)	2(2)	-2(2)	0(2)	-----						
C(39)	46(3)	43(2)	37(2)	12(2)	-2(2)	-4(2)	-----						
C(40)	51(3)	41(2)	40(2)	2(2)	-6(2)	13(2)	-----						
C(41)	58(3)	96(4)	58(3)	-22(3)	25(2)	-28(3)	-----						
C(42)	58(3)	60(3)	43(2)	-8(2)	7(2)	-6(2)	-----						
C(43)	67(3)	91(4)	60(3)	-10(3)	9(2)	34(3)	-----						
C(44)	41(3)	45(3)	38(2)	-6(2)	7(2)	-13(2)	-----						
C(45)	55(3)	69(3)	56(3)	-13(2)	-4(2)	-18(3)	-----						
C(46)	75(4)	97(5)	84(4)	-36(4)	-1(3)	-40(4)	-----						
C(47)	95(5)	76(4)	103(5)	-50(4)	38(4)	-40(4)	-----						
C(48)	80(4)	45(3)	95(4)	-25(3)	39(3)	-15(3)	-----						
C(49)	54(3)	42(3)	63(3)	-10(2)	22(2)	-10(2)	-----						
C(50)	31(2)	30(2)	36(2)	4(2)	7(2)	-3(2)	-----						
C(51)	31(2)	40(2)	47(2)	1(2)	5(2)	-5(2)	-----						
C(52)	51(3)	43(3)	55(3)	-7(2)	15(2)	-13(2)	-----						
C(53)	43(3)	43(3)	71(3)	-4(2)	21(2)	2(2)	-----						

TABLE 5. Hydrogen Coordinates (A x 10^4) and equivalent isotropic displacement parameters (A^2 x 10^3) for [III-5][Li[EtO<sub>2</sub>]].

atom	x	y	z	U(eq)
H(3)	-392	7291	8879	45
H(7A)	5532	6965	9078	120
H(7B)	5893	7742	9244	120
H(7C)	5940	7584	8793	120
H(8A)	4621	8621	8696	193
H(8B)	4251	8750	9131	193
H(8C)	3098	8644	8795	193
H(9A)	3931	7381	8393	137
H(9B)	2500	7450	8560	137
H(9C)	3429	6779	8675	137
H(10A)	3152	9193	10329	125
H(10B)	4195	8857	10055	125
H(10C)	3129	8356	10240	125
H(11A)	102	8673	10082	110
H(11B)	-294	9263	9762	110
H(11C)	464	9492	10163	110
H(12A)	1692	9908	9273	73
H(12B)	3263	9847	9365	73
H(12C)	2370	10239	9663	73
H(10D)	4323	9472	10023	125
H(10E)	4633	8957	9673	125
H(10F)	4334	8626	10082	125
H(11D)	1731	8582	10336	110
H(11E)	477	9001	10140	110
H(11F)	1735	9435	10322	110
H(12D)	908	9866	9405	73
H(12E)	2310	9784	9222	73
H(12F)	2212	10207	9619	73
H(14)	-1003	8529	9679	71
H(15)	-2678	9381	9576	89
H(16)	-3127	9829	8986	95
H(17)	-1630	9659	8479	91
H(18)	49	8774	8604	78
H(14A)	-1936	8139	9209	70
H(15A)	-3371	9009	8991	93
H(16A)	-2706	9932	8653	64
H(17A)	-473	9932	8442	49
H(18A)	1045	9095	8701	44
H(20)	1694	5784	8606	56
H(21)	653	4743	8377	71
H(22)	-1264	4353	8645	78
H(23)	-2144	4997	9138	85
H(24)	-1118	6054	9354	71
H(25A)	4887	5795	9109	105
H(25B)	3682	5289	8958	105
H(25C)	4710	5029	9302	105



H (26A)	2569	4769	9842	102
H (26B)	1575	4924	9472	102
H (26C)	1404	5342	9867	102
H (27A)	4749	5644	10074	83
H (27B)	3774	6276	10178	83
H (27C)	4954	6426	9905	83
H (28A)	1415	6492	10355	117
H (28B)	1253	6753	10786	117
H (28C)	1430	7325	10453	117
H (29A)	-807	6415	10474	70
H (29B)	-807.9999	7234	10609	70
H (30A)	-2488	6646	9987	58
H (30B)	-2221	7174	9640	58
H (31A)	-2795	7618	10391	96
H (31B)	-3790	7677	10013	96
H (31C)	-2476	8156	10053	96
H (34)	-1099	8345	6781	42
H (38A)	-6286	7291	5982	60
H (38B)	-4788	7149	5881	60
H (38C)	-5669.9995	7731	5644	60
H (39A)	-3066	8080	6028	63
H (39B)	-3453	8811	6229	63
H (39C)	-3978.9998	8651	5792	63
H (40A)	-6300	8862	5962	66
H (40B)	-5765	9024	6398	66
H (40C)	-6878	8428	6309	66
H (41A)	-6996	7950	7705	104
H (41B)	-5884	7414	7572	104
H (41C)	-7016	7699	7264	104
H (42A)	-3874	9257	7808	80
H (42B)	-3982	8457	7963	80
H (42C)	-5131.0005	9020	8032	80
H (43A)	-6006	9765	7177	109
H (43B)	-7110.0005	9442	7435	109
H (43C)	-7059	9198	6995	109
H (45)	-756	8849	7469	72
H (46)	-92	9941	7746	103
H (47)	-1307.0001	10951	7603	108
H (48)	-3184	10908	7179	86
H (49)	-3906	9822	6914	63
H (51)	-1891	6597	6074	47
H (52)	-57	6055	5832	59
H (53)	2052	6217	6146	62
H (54)	2293	6899	6707	61
H (55)	430	7419	6955	49
H (56A)	-4572	6154	7297	101
H (56B)	-5042	5428	7087	101
H (56C)	-5768	6163	6969	101
H (57A)	-5355	5965	6154	91
H (57B)	-4643	5215	6242	91
H (57C)	-3917.9998	5815	6006	91
H (58A)	-1669	5486	6599	82
H (58B)	-2520	5050	6891	82
H (58C)	-1711	5744	7037	82
H (59A)	-3113	6715	8376	167
H (59B)	-2922.9998	5869	8362	167
H (59C)	-4013.0002	6248	8072	167
H (60A)	-1205	6285	8034	201
H (60B)	-2277	6037	7899	201
H (61A)	329	6932	7939	193
H (61B)	695	7647	8174	193
H (61C)	405	7676	7716	193
H (62A)	-1514	7495	8278	147
H (62B)	-1565	8072	7936	147

7) Anion de phosphinine **[III-5]**[Li[2,2,2]]

Table 1. Crystal data for **[III-5]** [Li[2,2,2]].

Molecular formula	C <sub>45</sub> H <sub>74</sub> LiN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> PSi <sub>2</sub>
Molecular weight	833.15
Crystal habit	plate
Crystal dimensions (mm)	0.22x0.18x0.10
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a (Å)	13.0957(2)
b (Å)	13.9957(3)
c (Å)	14.0048(3)
$\alpha$ (°)	80.1290(10)
$\beta$ (°)	67.1950(10)
$\gamma$ (°)	86.6090(10)
V (Å <sup>3</sup> )	2331.09(8)
Z	2
d (g·cm <sup>-3</sup> )	1.187
F000	904
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	0.157
Absorption corrections	multiple scans ; 0.9663 min, 0.9845 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoK $\alpha$
$\lambda$ (Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(10)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum $\theta$	27.47
HKL ranges	-17 16 ; -18 18 ; -18 18
Reflections measured	15745
Unique data	10631
Rint	0.0271
Reflections used	8692
Criterion	>2 $\sigma$ (I)
Refinement type	Full
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	523
Reflections / parameter	16
WR2	0.1082
R1	0.0392
Weights a, b	0.0464 ; 0.7755
GoF	1.014
difference peak / hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.361(0.047) / -0.327(0.047)

TABLE 2. Atomic Coordinates (A x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for **[III-5]** [Li[2,2,2]].

atom	x	y	z	U (eq)
P (1)	2526(1)	2014(1)	4437(1)	18(1)
Si (1)	1497(1)	3058(1)	2890(1)	19(1)
Si (2)	4004(1)	2837(1)	5399(1)	24(1)
C (1)	1339(1)	2653(1)	4270(1)	18(1)
C (2)	495(1)	2930(1)	5159(1)	18(1)
C (3)	593(1)	2931(1)	6126(1)	19(1)
C (4)	1607(1)	2808(1)	6262(1)	18(1)
C (5)	2598(1)	2523(1)	5518(1)	19(1)
C (6)	2003(1)	715(1)	5038(1)	23(1)
C (7)	1709(2)	320(1)	4227(1)	34(1)
C (8)	2983(1)	153(1)	5182(1)	35(1)
C (9)	1009(1)	589(1)	6078(1)	27(1)
C (10)	717(1)	4180(1)	2637(1)	25(1)
C (11)	1112(1)	2114(1)	2270(1)	28(1)
C (12)	2991(1)	3372(1)	2064(1)	27(1)
C (13)	-585(1)	3276(1)	5095(1)	19(1)
C (14)	-1046(1)	4157(1)	5390(1)	23(1)
C (15)	-1999(1)	4509(1)	5248(1)	31(1)
C (16)	-2543(1)	3956(1)	4855(1)	33(1)

C(17)	-2133(1)	3056(1)	4613(1)	30(1)
C(18)	-1158(1)	2721(1)	4719(1)	23(1)
C(19)	1589(1)	2994(1)	7287(1)	18(1)
C(20)	2000(1)	2301(1)	7884(1)	22(1)
C(21)	1984(1)	2449(1)	8846(1)	27(1)
C(22)	1561(1)	3300(1)	9224(1)	30(1)
C(23)	1135(1)	3990(1)	8647(1)	31(1)
C(24)	1144(1)	3839(1)	7691(1)	24(1)
C(25)	4060(1)	3780(1)	6186(1)	35(1)
C(26)	4837(2)	3365(2)	4000(1)	49(1)
C(27)	4810(2)	1780(1)	5754(2)	49(1)
O(1)	7025(1)	1086(1)	-1636(1)	27(1)
O(2)	8271(1)	1679(1)	-746(1)	27(1)
O(3)	6233(1)	703(1)	980(1)	27(1)
O(4)	4935(1)	1845(1)	427(1)	26(1)
O(5)	6535(1)	3304(1)	40(1)	25(1)
O(6)	8128(1)	3883(1)	898(1)	34(1)
N(1)	6047(1)	2895(1)	-1484(1)	28(1)
N(2)	7895(1)	1725(1)	1455(1)	30(1)
C(28)	6310(2)	2440(1)	-2422(1)	35(1)
C(29)	7298(2)	1787(1)	-2578(1)	33(1)
C(30)	7933(1)	489(1)	-1601(1)	31(1)
C(31)	8824(1)	1049(1)	-1487(1)	31(1)
C(32)	9020(1)	2135(1)	-426(1)	31(1)
C(33)	8979(1)	1607(1)	621(1)	36(1)
C(34)	7345(2)	808(1)	2042(1)	36(1)
C(35)	7003(1)	228(1)	1394(1)	33(1)
C(36)	5126(1)	729(1)	1741(1)	32(1)
C(37)	4396(1)	973(1)	1138(1)	31(1)
C(38)	4286(1)	2138(1)	-271(1)	34(1)
C(39)	4852(1)	3057(1)	-966(1)	36(1)
C(40)	6727(2)	3763(1)	-1707(1)	36(1)
C(41)	6626(2)	4120(1)	-710(1)	33(1)
C(42)	6260(1)	3498(1)	1093(1)	28(1)
C(43)	7008(1)	4187(1)	1254(1)	33(1)
C(44)	8472(2)	3340(1)	1676(2)	41(1)
C(45)	7932(2)	2350(1)	2182(1)	37(1)
Li(1)	6577(2)	1925(2)	-300(2)	25(1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

TABLE 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for **[III-5]**[Li<sub>2</sub>,2,2]].

P(1)-C(5)	1.816(1)	P(1)-C(1)	1.821(1)
P(1)-C(6)	1.912(1)	Si(1)-C(1)	1.852(1)
Si(1)-C(12)	1.880(2)	Si(1)-C(10)	1.880(1)
Si(1)-C(11)	1.887(1)	Si(2)-C(5)	1.856(1)
Si(2)-C(26)	1.876(2)	Si(2)-C(27)	1.876(2)
Si(2)-C(25)	1.879(2)	C(1)-C(2)	1.403(2)
C(2)-C(3)	1.408(2)	C(2)-C(13)	1.498(2)
C(3)-C(4)	1.410(2)	C(4)-C(5)	1.401(2)
C(4)-C(19)	1.492(2)	C(6)-C(9)	1.522(2)
C(6)-C(7)	1.526(2)	C(6)-C(8)	1.527(2)
C(13)-C(14)	1.397(2)	C(13)-C(18)	1.399(2)
C(14)-C(15)	1.387(2)	C(15)-C(16)	1.387(2)
C(16)-C(17)	1.384(2)	C(17)-C(18)	1.388(2)
C(19)-C(20)	1.393(2)	C(19)-C(24)	1.397(2)
C(20)-C(21)	1.391(2)	C(21)-C(22)	1.385(2)
C(22)-C(23)	1.385(2)	C(23)-C(24)	1.386(2)
O(1)-C(30)	1.425(2)	O(1)-C(29)	1.436(2)
O(1)-Li(1)	2.247(3)	O(2)-C(31)	1.426(2)
O(2)-C(32)	1.444(2)	O(2)-Li(1)	2.083(3)
O(3)-C(35)	1.427(2)	O(3)-C(36)	1.431(2)
O(3)-Li(1)	2.180(3)	O(4)-C(38)	1.419(2)
O(4)-C(37)	1.426(2)	O(4)-Li(1)	2.108(3)
O(5)-C(41)	1.422(2)	O(5)-C(42)	1.431(2)
O(5)-Li(1)	2.081(3)	O(6)-C(43)	1.419(2)

1.422(2)	N(1)-C(40)	1.467(2)
1.470(2)	N(1)-C(28)	1.470(2)
2.254(3)	N(2)-C(34)	1.459(2)
1.467(2)	N(2)-C(33)	1.470(2)
1.505(2)	C(30)-C(31)	1.516(2)
1.507(2)	C(34)-C(35)	1.514(2)
1.493(2)	C(36)-C(37)	1.508(2)
1.518(2)	C(42)-C(43)	1.516(2)
1.521(3)		

101.16(6)	C(5)-P(1)-C(1)	104.39(6)
104.50(6)	C(1)-P(1)-C(6)	109.17(7)
116.07(6)	C(12)-Si(1)-C(10)	104.63(7)
114.60(6)	C(12)-Si(1)-C(11)	105.78(7)
105.67(7)	C(5)-Si(2)-C(26)	108.95(7)
114.50(7)	C(26)-Si(2)-C(27)	106.4(1)
115.54(7)	C(26)-Si(2)-C(25)	104.9(1)
105.7(1)	C(2)-C(1)-P(1)	118.2(1)
126.0(1)	P(1)-C(1)-Si(1)	114.92(7)
124.5(1)	C(1)-C(2)-C(13)	119.2(1)
116.3(1)	C(2)-C(3)-C(4)	123.5(1)
124.7(1)	C(5)-C(4)-C(19)	119.3(1)
115.9(1)	C(4)-C(5)-P(1)	118.0(1)
124.8(1)	P(1)-C(5)-Si(2)	116.15(7)
109.0(1)	C(9)-C(6)-C(8)	109.4(1)
109.3(1)	C(9)-C(6)-P(1)	116.4(1)
106.5(1)	C(8)-C(6)-P(1)	106.1(1)
117.8(1)	C(14)-C(13)-C(2)	121.8(1)
120.4(1)	C(15)-C(14)-C(13)	121.4(1)
119.8(1)	C(17)-C(16)-C(15)	119.7(1)
120.4(1)	C(17)-C(18)-C(13)	120.7(1)
118.0(1)	C(20)-C(19)-C(4)	119.8(1)
122.2(1)	C(21)-C(20)-C(19)	121.2(1)
120.1(1)	C(21)-C(22)-C(23)	119.4(1)
120.5(1)	C(23)-C(24)-C(19)	120.9(1)
113.4(1)	C(30)-O(1)-Li(1)	106.0(1)
106.7(1)	C(31)-O(2)-C(32)	112.6(1)
120.7(1)	C(32)-O(2)-Li(1)	126.6(1)
114.2(1)	C(35)-O(3)-Li(1)	126.8(1)
111.6(1)	C(38)-O(4)-C(37)	113.6(1)
114.1(1)	C(37)-O(4)-Li(1)	115.4(1)
113.9(1)	C(41)-O(5)-Li(1)	118.3(1)
122.3(1)	C(43)-O(6)-C(44)	115.9(1)
113.7(1)	C(40)-N(1)-C(28)	111.8(1)
112.0(1)	C(40)-N(1)-Li(1)	101.6(1)
107.1(1)	C(28)-N(1)-Li(1)	110.1(1)
110.0(1)	C(34)-N(2)-C(33)	113.6(1)
113.4(1)	N(1)-C(28)-C(29)	110.8(1)
106.4(1)	O(1)-C(30)-C(31)	112.2(1)
106.9(1)	O(2)-C(32)-C(33)	109.9(1)
110.9(1)	N(2)-C(34)-C(35)	113.6(1)
114.7(1)	O(3)-C(36)-C(37)	106.4(1)
106.3(1)	O(4)-C(38)-C(39)	106.7(1)
110.1(1)	N(1)-C(40)-C(41)	111.9(1)
108.4(1)	O(5)-C(42)-C(43)	113.0(1)
112.2(1)	O(6)-C(44)-C(45)	116.8(1)
115.7(1)	O(5)-Li(1)-O(2)	94.5(1)
93.6(1)	O(2)-Li(1)-O(4)	165.3(1)
117.8(1)	O(2)-Li(1)-O(3)	90.2(1)
75.1(1)	O(5)-Li(1)-O(1)	142.6(1)
75.2(1)	O(4)-Li(1)-O(1)	105.2(1)
98.4(1)	O(5)-Li(1)-N(1)	76.9(1)
116.3(1)	O(4)-Li(1)-N(1)	77.5(1)
149.5(1)	O(1)-Li(1)-N(1)	76.0(1)

TABLE 4. Anisotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>-3</sup>) for **[III-5]**[Li<sub>2</sub>,2,2]].

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
P(1)	17(1)	21(1)	16(1)	-4(1)	-5(1)	3(1)
Si(1)	20(1)	19(1)	16(1)	-3(1)	-6(1)	1(1)
Si(2)	15(1)	32(1)	23(1)	-4(1)	-6(1)	0(1)
C(1)	17(1)	19(1)	19(1)	-4(1)	-7(1)	1(1)
C(2)	16(1)	22(1)	19(1)	-3(1)	-7(1)	-1(1)
C(3)	16(1)	18(1)	17(1)	-5(1)	-4(1)	1(1)
C(4)	18(1)	18(1)	16(1)	-2(1)	-6(1)	-1(1)
C(5)	17(1)	22(1)	19(1)	-3(1)	-7(1)	1(1)
C(6)	26(1)	21(1)	22(1)	-5(1)	-8(1)	3(1)
C(7)	52(1)	24(1)	28(1)	-6(1)	-15(1)	-4(1)
C(8)	36(1)	29(1)	35(1)	1(1)	-9(1)	10(1)
C(9)	28(1)	23(1)	26(1)	-2(1)	-6(1)	-3(1)
C(10)	27(1)	26(1)	22(1)	-3(1)	-9(1)	5(1)
C(11)	35(1)	28(1)	23(1)	-5(1)	-14(1)	-1(1)
C(12)	25(1)	27(1)	22(1)	-2(1)	-3(1)	0(1)
C(13)	15(1)	23(1)	15(1)	-1(1)	-3(1)	-2(1)
C(14)	19(1)	26(1)	21(1)	-3(1)	-6(1)	0(1)
C(15)	23(1)	32(1)	29(1)	-2(1)	-4(1)	7(1)
C(16)	17(1)	51(1)	28(1)	1(1)	-10(1)	4(1)
C(17)	21(1)	47(1)	23(1)	-3(1)	-9(1)	-8(1)
C(18)	21(1)	29(1)	20(1)	-3(1)	-6(1)	-5(1)
C(19)	14(1)	23(1)	18(1)	-3(1)	-6(1)	-2(1)
C(20)	19(1)	27(1)	22(1)	-3(1)	-8(1)	1(1)
C(21)	24(1)	37(1)	23(1)	1(1)	-13(1)	-3(1)
C(22)	33(1)	41(1)	20(1)	-6(1)	-12(1)	-9(1)
C(23)	37(1)	31(1)	28(1)	-12(1)	-11(1)	-2(1)
C(24)	27(1)	23(1)	25(1)	-4(1)	-11(1)	2(1)
C(25)	25(1)	44(1)	38(1)	-8(1)	-11(1)	-11(1)
C(26)	30(1)	85(1)	27(1)	-5(1)	-4(1)	-22(1)
C(27)	26(1)	45(1)	82(2)	-9(1)	-28(1)	8(1)
O(1)	29(1)	26(1)	25(1)	-4(1)	-7(1)	-4(1)
O(2)	19(1)	34(1)	26(1)	-13(1)	-3(1)	-4(1)
O(3)	22(1)	30(1)	25(1)	2(1)	-5(1)	-2(1)
O(4)	21(1)	29(1)	29(1)	-2(1)	-10(1)	-4(1)
O(5)	30(1)	23(1)	21(1)	-3(1)	-9(1)	-4(1)
O(6)	29(1)	44(1)	30(1)	-13(1)	-7(1)	-9(1)
N(1)	36(1)	27(1)	22(1)	-4(1)	-12(1)	0(1)
N(2)	26(1)	40(1)	25(1)	-7(1)	-10(1)	-1(1)
C(28)	51(1)	34(1)	21(1)	-3(1)	-17(1)	-3(1)
C(29)	44(1)	31(1)	19(1)	-6(1)	-6(1)	-4(1)
C(30)	34(1)	26(1)	33(1)	-12(1)	-10(1)	1(1)
C(31)	25(1)	34(1)	31(1)	-15(1)	-3(1)	2(1)
C(32)	18(1)	44(1)	29(1)	-13(1)	-3(1)	-9(1)
C(33)	22(1)	51(1)	38(1)	-14(1)	-12(1)	2(1)
C(34)	38(1)	41(1)	30(1)	4(1)	-16(1)	3(1)
C(35)	34(1)	28(1)	36(1)	3(1)	-15(1)	3(1)
C(36)	27(1)	31(1)	26(1)	4(1)	0(1)	-5(1)
C(37)	20(1)	29(1)	37(1)	-3(1)	-11(1)	-8(1)
C(38)	24(1)	48(1)	37(1)	-12(1)	-18(1)	3(1)
C(39)	39(1)	40(1)	35(1)	-8(1)	-23(1)	12(1)
C(40)	55(1)	25(1)	25(1)	2(1)	-13(1)	-6(1)
C(41)	48(1)	20(1)	31(1)	-1(1)	-15(1)	-4(1)
C(42)	26(1)	35(1)	22(1)	-7(1)	-5(1)	-4(1)
C(43)	33(1)	38(1)	30(1)	-14(1)	-9(1)	-4(1)
C(44)	36(1)	57(1)	38(1)	-16(1)	-19(1)	-5(1)
C(45)	35(1)	54(1)	29(1)	-13(1)	-17(1)	3(1)
Li(1)	23(1)	25(1)	26(1)	-5(1)	-7(1)	-2(1)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form  
 $2 \pi i^2 [h^2 a^{*2} U(11) + \dots + 2 h k a^* b^* U(12)]$

TABLE 5. Hydrogen Coordinates (A x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x 10<sup>-3</sup>) for [**III-5**][Li[2,2,2]].

atom	x	y	z	U (eq)
H(3)	-58	3019	6716	23
H(7A)	2352	381	3560	51
H(7B)	1089	687	4124	51
H(7C)	1496	-366	4476	51
H(8A)	3193	423	5681	53
H(8B)	3611	204	4505	53
H(8C)	2772	-531	5453	53
H(9A)	827	-102	6323	40
H(9B)	373	933	5981	40
H(9C)	1186	856	6599	40
H(10A)	-81	4058	3013	38
H(10B)	886	4348	1882	38
H(10C)	938	4717	2883	38
H(11A)	1569	1537	2295	41
H(11B)	1239	2378	1538	41
H(11C)	328	1937	2856	41
H(12A)	3235	3872	2343	40
H(12B)	3073	3616	1339	40
H(12C)	3445	2791	2080	40
H(14)	-701	4523	5696	27
H(15)	-2277	5126	5419	37
H(16)	-3193	4753	4753	39
H(17)	-2523	2665	4372	36
H(18)	-876	2108	4535	28
H(20)	2296	1716	7629	27
H(21)	2264	1965	9244	33
H(22)	1564	3410	9874	37
H(23)	833	4571	8908	37
H(24)	842	4317	7305	29
H(25A)	3567	4316	6108	53
H(25B)	4820	4026	5932	53
H(25C)	3820	3490	6928	53
H(26A)	4876	2895	3543	74
H(26B)	5587	3518	3926	74
H(26C)	4484	3959	3798	74
H(27A)	4402	1474	6481	74
H(27B)	5534	2007	5684	74
H(27C)	4917	1307	5283	74
H(28A)	6468	2949	-3046	41
H(28B)	5662	2057	-2346	41
H(29A)	7450	1461	-3192	40
H(29B)	7963	2167	-2696	40
H(30A)	8258	201	-2253	37
H(30B)	7659	-49	-1002	37
H(31A)	9311	599	-1234	37
H(31B)	9284	1430	-2171	37
H(32A)	8808	2821	-372	37
H(32B)	9784	2124	-957.0001	37
H(33A)	9119	908	583	43
H(33B)	9567	1863	789	43
H(34A)	6678	943	2648	44
H(34B)	7850	411	2319	44
H(35A)	7675	74	803	40
H(35B)	6671	-394	1835	40
H(36A)	5062	1227	2184	38
H(36B)	4914	92	2199	38
H(37A)	4401	444	749	38
H(37B)	3625	1072	1618	38
H(38A)	3493	2259	126	41
H(38B)	4341	1628	-699	41
H(39A)	4532	3263	-1503	43
H(39B)	4728	3580	-540	43
H(40A)	6493	4284	-2153	43
H(40B)	7512	3615	-2103	43

H (41A)	7246	4568	-860	40
H (41B)	5922	4473	-432	40
H (42A)	6197	2879	1577	34
H (42B)	5510	3781	1275	34
H (43A)	6963	4842	872	40
H (43B)	6743	4232	2010	40
H (44A)	8330	3732	2238	49
H (44B)	9283	3248	1353	49
H (45A)	8337	2005	2605	44
H (45B)	7164	2447	2670	44

8) Complexe  $\eta^5$  d'anions de phosphinine **III-8**

Table 1. Crystal data for **III-8**.  
Molecular formula  $C_{19}H_{50}PRhSi_2, C_6H_{14}$   
Molecular weight 746.98  
Crystal habityellow block  
Crystal dimensions(mm) 0.20x0.18x0.18  
Crystal system Monoclinic  
Space group P21/m  
a(Å) 8.447(5)  
b(Å) 24.218(5)  
c(Å) 9.788(5)  
 $\alpha(^{\circ})$  90.00  
 $\beta(^{\circ})$  100.410(5)  
 $\gamma(^{\circ})$  90.00  
V(Å<sup>3</sup>) 1969.4(16)  
Z 2  
d(g-cm<sup>-3</sup>) 1.260  
F(000) 796  
 $\mu$ (cm<sup>-1</sup>) 0.562  
Absorption corrections multi-scan ; 0.8959 min, 0.9056 max  
Diffractometer RappapCCD  
X-ray source MoK $\alpha$   
 $\lambda$ (Å) 0.71069  
Monochromatorgraphite  
T (K) 150.0(1)  
Scan mode phi and omega scans  
Maximum  $\theta$  30.02  
HKL ranges -11 11 ; -34 15 ; -10 10  
Reflections measured 6822  
Unique data 5022  
Rint 0.0184  
Reflections used 4182  
Criterion I > 2 $\sigma$ (I)  
Refinement type Rsgd  
Hydrogen atoms mixed  
Parameters refined 235  
Reflections / parameter 17  
wR2 0.1111  
R1 0.0409  
Weights a, b 0.0454 ; 1.2776  
GoF 1.092  
difference peak / hole (e Å<sup>-3</sup>) 0.894(0.084) / -0.688(0.084)

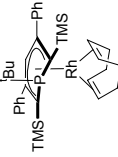


Table 2. Atomic Coordinates (A x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x 10<sup>-3</sup>) for **III-8**.

atom	x	y	z	U (eq)
Rh(1)	8836(1)	2500	6683(1)	23(1)
P(1)	7879(1)	2500	3553(1)	21(1)
Si(1)	8894(1)	1274(1)	4455(1)	28(1)
C(1)	7756(3)	1928(1)	4753(2)	21(1)

C (2)	6668(2)	1973(1)	5690(2)	20(1)
C (3)	6172(3)	2500	6125(3)	20(1)
C (6)	5863(4)	2500	2296(3)	26(1)
C (7)	4334(4)	2500	2917(4)	32(1)
C (8)	5884(3)	3015(1)	1396(3)	36(1)
C (10)	10824(3)	1475(1)	3903(3)	39(1)
C (11)	7872(4)	813(1)	3016(4)	47(1)
C (12)	9300(4)	816(1)	6018(3)	47(1)
C (13)	5935(3)	1486(1)	6281(3)	24(1)
C (14)	5886(4)	1437(1)	7689(3)	44(1)
C (15)	5084(4)	1002(1)	8184(3)	54(1)
C (16)	4324(4)	610(1)	7286(4)	44(1)
C (17)	4346(3)	654(1)	5890(3)	38(1)
C (18)	5146(3)	1088(1)	5391(3)	30(1)
C (28)	8941(4)	2500	8901(4)	31(1)
C (29)	9553(6)	2001(2)	8456(5)	30(1)
C (30)	11300(20)	1823(6)	8720(20)	38(1)
C (31)	12190(6)	2033(3)	7565(6)	41(1)
C (32)	11383(4)	2500	6747(4)	31(1)
C (33)	10969(5)	3001(2)	7372(5)	29(1)
C (34)	11410(10)	3078(4)	8960(10)	31(2)
C (35)	9973(7)	2953(3)	9663(6)	38(1)
C (36)	3181(3)	611(1)	1415(3)	62(1)
C (37)	2183(3)	237(1)	314(3)	76(2)
C (37A)	1711(3)	147(1)	1347(3)	76(2)
C (38)	538(3)	183(1)	500(3)	91(2)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for **III-8**.

Rh(1)-C(29)	2.112(5)	Rh(1)-C(32)	2.141(3)
Rh(1)-C(28)	2.157(4)	Rh(1)-C(33)	2.175(5)
Rh(1)-C(3)	2.217(3)	Rh(1)-C(2) #4	2.298(2)
Rh(1)-C(1) #4	2.298(2)	Rh(1)-C(1) #4	2.387(2)
Rh(1)-C(1)	2.387(2)	P(1)-C(1) #4	1.831(2)
P(1)-C(1)	1.831(2)	P(1)-C(6)	1.912(3)
Si(1)-C(12)	1.871(3)	Si(1)-C(10)	1.871(3)
Si(1)-C(11)	1.881(3)	Si(1)-C(1)	1.902(2)
C(1)-C(2)	1.416(3)	C(2)-C(3)	1.431(3)
C(2)-C(13)	1.498(3)	C(3)-C(2) #4	1.431(3)
C(6)-C(7)	1.523(5)	C(6)-C(8) #4	1.528(3)
C(6)-C(8)	1.528(3)	C(13)-C(18)	1.386(3)
C(13)-C(14)	1.391(4)	C(14)-C(15)	1.386(4)
C(15)-C(16)	1.372(5)	C(16)-C(17)	1.375(5)
C(17)-C(18)	1.385(4)	C(28)-C(29)	1.414(6)
C(28)-C(35)	1.512(6)	C(29)-C(30)	1.52(2)
C(30)-C(31)	1.55(2)	C(31)-C(32)	1.479(6)
C(32)-C(33)	1.430(6)	C(33)-C(34)	1.54(1)
C(34)-C(35)	1.53(1)	C(36)-C(37)	1.5378
C(36)-C(37A)	1.6666	C(37)-C(38)	1.4396
C(37A)-C(38)	1.1742	C(38)-C(38) #3	1.499(6)

C (29)-Rh(1)-C(32)	80.7(2)	C (29)-Rh(1)-C(28)	38.7(2)
C (32)-Rh(1)-C(28)	96.4(1)	C (29)-Rh(1)-C(33)	88.0(2)
C (32)-Rh(1)-C(33)	38.7(2)	C (28)-Rh(1)-C(33)	78.9(2)
C (29)-Rh(1)-C(3)	109.3(2)	C (32)-Rh(1)-C(3)	167.6(1)
C (28)-Rh(1)-C(3)	95.9(1)	C (33)-Rh(1)-C(3)	145.4(2)
C (29)-Rh(1)-C(2) #4	138.9(2)	C (32)-Rh(1)-C(2) #4	137.06(8)
C (28)-Rh(1)-C(2) #4	108.1(1)	C (33)-Rh(1)-C(2) #4	111.9(2)
C (3)-Rh(1)-C(2) #4	36.90(6)	C (29)-Rh(1)-C(2)	96.8(2)
C (32)-Rh(1)-C(2)	137.06(8)	C (28)-Rh(1)-C(2)	108.1(1)
C (3)-Rh(1)-C(2)	173.0(2)	C (3)-Rh(1)-C(2)	36.90(6)
C (2) #4-Rh(1)-C(2)	67.4(1)	C (29)-Rh(1)-C(1) #4	174.0(1)
C (32)-Rh(1)-C(1) #4	105.1(1)	C (28)-Rh(1)-C(1) #4	137.50(7)
C (33)-Rh(1)-C(1) #4	95.6(2)	C (3)-Rh(1)-C(1) #4	65.14(8)

C(2)#4-Rh(1)-C(1)#4	35.11(7)	C(2)-Rh(1)-C(1)#4	79.98(8)
C(29)-Rh(1)-C(1)	109.3(2)	C(32)-Rh(1)-C(1)	105.1(1)
C(28)-Rh(1)-C(1)	137.49(8)	C(33)-Rh(1)-C(1)	138.2(2)
C(3)-Rh(1)-C(1)	65.14(8)	C(2)#4-Rh(1)-C(1)	79.98(8)
C(2)-Rh(1)-C(1)	35.11(7)	C(1)#4-Rh(1)-C(1)	70.9(1)
C(1)#4-P(1)-C(1)	98.3(2)	C(1)#4-P(1)-C(6)	105.4(1)
C(1)-P(1)-C(6)	105.4(1)	C(12)-Si(1)-C(10)	110.4(2)
C(12)-Si(1)-C(11)	104.6(2)	C(10)-Si(1)-C(11)	104.1(1)
C(12)-Si(1)-C(1)	113.0(1)	C(10)-Si(1)-C(1)	108.6(1)
C(11)-Si(1)-C(1)	115.7(1)	C(2)-C(1)-P(1)	118.4(2)
C(2)-C(1)-Si(1)	124.7(2)	P(1)-C(1)-Si(1)	116.3(1)
C(2)-C(1)-Rh(1)	69.0(1)	P(1)-C(1)-Rh(1)	90.6(1)
Si(1)-C(1)-Rh(1)	118.2(1)	C(1)-C(2)-C(3)	121.4(2)
C(1)-C(2)-C(13)	123.5(2)	C(3)-C(2)-C(13)	115.1(2)
C(1)-C(2)-Rh(1)	75.9(1)	C(3)-C(2)-Rh(1)	68.5(1)
C(13)-C(2)-Rh(1)	128.9(2)	C(2)#4-C(3)-C(2)	126.1(3)
C(2)#4-C(3)-Rh(1)	74.6(1)	C(2)-C(3)-Rh(1)	74.6(1)
C(7)-C(6)-C(8)#4	109.2(2)	C(7)-C(6)-C(8)	109.2(2)
C(8)#4-C(6)-C(8)	109.2(3)	C(7)-C(6)-P(1)	117.6(2)
C(8)#4-C(6)-P(1)	105.6(2)	C(8)-C(6)-P(1)	105.6(2)
C(18)-C(13)-C(14)	117.9(2)	C(18)-C(13)-C(2)	119.3(2)
C(14)-C(13)-C(2)	122.5(2)	C(15)-C(14)-C(13)	120.9(3)
C(16)-C(15)-C(14)	120.3(3)	C(15)-C(16)-C(17)	119.5(3)
C(16)-C(17)-C(18)	120.4(3)	C(17)-C(18)-C(13)	121.0(3)
C(29)-C(28)-C(35)	124.2(4)	C(29)-C(28)-Rh(1)	68.9(2)
C(35)-C(28)-Rh(1)	114.3(3)	C(28)-C(29)-C(30)	126.1(6)
C(28)-C(29)-Rh(1)	72.4(3)	C(30)-C(29)-Rh(1)	115.5(7)
C(29)-C(30)-C(31)	111(1)	C(32)-C(31)-C(30)	114.2(7)
C(33)-C(32)-C(31)	122.8(4)	C(33)-C(32)-Rh(1)	72.0(2)
C(31)-C(32)-Rh(1)	112.2(3)	C(32)-C(33)-C(34)	120.1(6)
C(32)-C(33)-Rh(1)	69.4(2)	C(34)-C(33)-Rh(1)	114.6(5)
C(35)-C(34)-C(33)	111.4(7)	C(28)-C(35)-C(34)	110.7(6)
C(37)-C(36)-C(37A)	42.7	C(38)-C(37)-C(36)	112.6
C(38)-C(37A)-C(36)	120.4	C(37A)-C(38)-C(37)	52.1
C(37A)-C(38)-C(36)#3	138.8(2)	C(37)-C(38)-C(36)#3	117.2(2)

-----  
 Estimated standard deviations are given in the parenthesis.  
 Symmetry operators :  
 1: x, y, z  
 2: -x, y+1/2, -z  
 3: -x, -y, -z  
 4: x, -y-1/2, z

Table 4. Anisotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>-3</sup>) for **III-8**.

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rh(1)	15(1)	35(1)	18(1)	0	0(1)	0
P(1)	17(1)	27(1)	18(1)	0	3(1)	0
Si(1)	24(1)	27(1)	34(1)	-3(1)	6(1)	5(1)
C(1)	19(1)	24(1)	21(1)	-1(1)	2(1)	0(1)
C(2)	14(1)	24(1)	20(1)	-2(1)	-1(1)	-1(1)
C(3)	14(1)	27(2)	19(2)	0	4(1)	0
C(6)	24(2)	36(2)	15(2)	0	-1(1)	0
C(7)	20(2)	51(2)	23(2)	0	-4(1)	0
C(8)	38(1)	41(2)	28(2)	7(1)	-3(1)	1(1)
C(10)	30(1)	47(2)	45(2)	-7(1)	16(1)	4(1)
C(11)	39(2)	39(2)	63(2)	-20(2)	9(1)	4(1)
C(12)	45(2)	53(2)	45(2)	13(1)	19(1)	19(1)
C(13)	19(1)	25(1)	28(1)	1(1)	5(1)	0(1)
C(14)	58(2)	45(2)	31(2)	-3(1)	14(1)	-23(2)
C(15)	74(2)	52(2)	40(2)	4(2)	24(2)	-25(2)
C(16)	43(2)	31(1)	62(2)	6(1)	22(2)	-8(1)
C(17)	32(1)	25(1)	37(2)	-3(1)	8(1)	-5(1)
C(18)	28(1)	27(1)	35(2)	-2(1)	6(1)	-1(1)
C(28)	23(2)	48(2)	21(2)	0	1(1)	0
C(29)	27(2)	40(3)	23(3)	10(2)	4(2)	1(2)

9) Complexe η<sup>5</sup> d'anions de phosphinine **III-9**

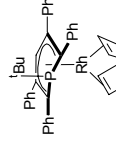


Table 5. Hydrogen Coordinates (Å x 10<sup>-4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>-3</sup>) for **III-8**.

atom	x	y	z	U(eq)
H(3)	5447	2500	6761	24
H(7A)	4232	2855	3375	49
H(7B)	4387	2201	3598	49
H(7C)	3398	2444	2177	49
H(8A)	5017	2990	584	55
H(8B)	6923	3040	1087	55
H(8C)	5726	3344	1938	55
H(10A)	11473	1697	4634	59
H(10B)	10588	1691	3044	59
H(10C)	11422	1141	3743	59
H(11A)	7735	1012	2131	71
H(11B)	6815	702	3202	71
H(11C)	8534	484	2964	71
H(12A)	10137	548	5909	71
H(12B)	8312	620	6116	71
H(12C)	9664	1041	6849	71
H(14)	6409	1706	8320	53
H(15)	5060	976	9148	65
H(16)	3786	309	7628	53
H(17)	3810	386	5264	46
H(18)	5154	4424	1114	36
H(28)	7867	2461	9184	37
H(29)	8804	1683	8490	36
H(30A)	11365	1415	8767	46
H(30B)	11848	1970	9631	46
H(31A)	13291	2148	7996	50
H(31B)	12290	1723	6925	50
H(32)	11705	2551	5820	37
H(33)	11044	3342	6813	35
H(34A)	12313	2830	9333	37
H(34B)	11767	3463	9164	37
H(35A)	10368	2838	10635	46
H(35B)	9318	3291	9680	46
H(36A)	4287	635	1245	93
H(36B)	3186	456	2341	93
H(36C)	2703	981	1362	93
H(36D)	4060	519	2179	93
H(36E)	2764	979	1571	93
H(36F)	3582	608	536	93
H(37A)	2201	391	-620	91
H(37B)	2685	-134	359	91
H(37C)	2187	-220	1336	91
H(37D)	1374	148	2364	91
H(38A)	54	556	447	137
H(38B)	544	42	1450	137
H(38C)	844	477	-114	137
H(38D)	-228	359	1021	137

-----  
 The anisotropic displacement factor exponent takes the form  
 2 pi^2 [h^2 a^2 U(11) + ... + 2hka\*b\*U(12)]

Table 1. Crystal data for **III-9**.

Molecular formula	C <sub>41</sub> H <sub>42</sub> PRh
Molecular weight	668.63
Crystal habit	needle
Crystal dimensions (mm)	0.20x0.14x0.12
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> /n
a (Å)	8.6680 (10)
b (Å)	19.3790 (10)
c (Å)	18.8010 (10)
$\alpha$ (°)	90.00
$\beta$ (°)	91.8700 (10)
$\gamma$ (°)	90.00
V (Å <sup>3</sup> )	3156.5 (4)
Z	4
d (g·cm <sup>-3</sup> )	1.407
F000	1392
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	0.621
Absorption corrections	multi-scan ; 0.8859 min, 0.9292 max
Diffractionmeter	KappaCCD
X-ray source	MoK $\alpha$
$\lambda$ (Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0 (1)
Scan mode	$\phi$ and $\omega$ scans
Maximum $\theta$	29.95
HKL ranges	-12 12 ; -24 27 ; -26 26
Reflections measured	14887
Unique data	9120
Rint	0.0296
Reflections used	6967
Criterion	>2 $\sigma$ (I)
Refinement type	Full
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	403
Reflections / parameter	17
WR2	0.1033
R1	0.0400
Weights a, b	0.0524 ; 0.0000
GoF	1.021
difference peak / hole (e Å <sup>-3</sup> )	1.273 (0.094) / -1.193 (0.094)

Table 2. Atomic Coordinates (A x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x 10<sup>-3</sup>) for **III-9**.

atom	x	y	z	U(eq)
Rh(1)	1116(1)	1941(1)	2907(1)	18(1)
P(1)	4235(1)	1279(1)	3124(1)	20(1)
C(1)	3050(2)	1653(1)	3816(1)	19(1)
C(2)	1631(2)	1339(1)	3965(1)	19(1)
C(3)	782(2)	939(1)	3440(1)	19(1)
C(4)	1221(2)	806(1)	2728(1)	20(1)
C(5)	2641(2)	1078(1)	2495(1)	19(1)
C(6)	4938(2)	415(1)	3479(1)	23(1)
C(7)	6105(3)	569(2)	4088(2)	39(1)
C(8)	5787(3)	83(1)	2867(1)	33(1)
C(9)	3727(2)	-85(1)	3748(1)	31(1)
C(10)	3742(2)	2229(1)	4247(1)	20(1)
C(11)	5335(2)	2349(1)	4268(1)	27(1)
C(12)	5989(2)	2895(1)	4642(1)	30(1)
C(13)	5089(3)	3344(1)	5015(1)	31(1)
C(14)	3505(3)	3243(1)	4996(1)	31(1)
C(15)	2853(2)	2699(1)	4621(1)	26(1)
C(16)	903(2)	1401(1)	4675(1)	19(1)
C(17)	1789(2)	1253(1)	5292(1)	25(1)
C(18)	1132(3)	1270(1)	5954(1)	27(1)
C(19)	-413(3)	1444(1)	6010(1)	28(1)
C(20)	-1308(2)	1580(1)	5408(1)	28(1)

C(35)-Rh(1)-C(34)	38.5(1)	C(35)-Rh(1)-C(38)	81.0(1)
C(34)-Rh(1)-C(38)	88.3(1)	C(31)-C(30)-H(30)	97.4(1)
C(34)-Rh(1)-C(39)	80.38(6)	C(30)-C(31)-C(32)	119.8
C(35)-Rh(1)-C(3)	163.37(8)	C(32)-C(31)-H(31)	119.7(2)
C(38)-Rh(1)-C(3)	110.06(8)	C(31)-C(32)-H(32)	120.2
C(35)-Rh(1)-C(4)	136.76(8)	C(33)-C(32)-H(33)	120.6(3)
C(38)-Rh(1)-C(4)	140.28(8)	C(28)-C(33)-H(33)	119.7
C(3)-Rh(1)-C(4)	37.53(7)	C(28)-C(33)-C(34)	119.8
C(38)-Rh(1)-C(5)	95.30(8)	C(35)-C(34)-Rh(1)	70.5(1)
C(34)-Rh(1)-C(5)	141.66(8)	C(41)-C(34)-H(34)	113(1)
C(4)-Rh(1)-C(5)	36.75(7)	C(34)-C(35)-C(36)	125.2(2)
C(38)-Rh(1)-C(2)	168.86(7)	C(36)-C(35)-Rh(1)	111.0(2)
C(3)-Rh(1)-C(2)	109.58(8)	C(35)-C(35)-H(35)	115(2)
C(4)-Rh(1)-C(2)	68.17(8)	C(37)-C(36)-H(36A)	109.2
C(35)-Rh(1)-C(1)	100.54(8)	C(37)-C(36)-C(37)	109.2
C(38)-Rh(1)-C(1)	107.07(8)	H(36A)-C(36)-H(36B)	111.7(2)
C(3)-Rh(1)-C(1)	64.85(7)	C(38)-C(37)-H(37A)	109.3
C(5)-P(1)-C(1)	71.05(7)	C(38)-C(37)-H(37B)	109.3
C(1)-P(1)-C(6)	96.5(1)	H(37A)-C(37)-H(37B)	107.9
C(2)-C(1)-P(1)	106.3(1)	C(39)-C(38)-Rh(1)	71.2(1)
C(2)-C(1)-Rh(1)	118.9(2)	C(39)-C(38)-H(38)	117(2)
P(1)-C(1)-Rh(1)	88.91(8)	Rh(1)-C(38)-H(38)	105(2)
C(1)-C(2)-C(16)	122.5(2)	C(38)-C(39)-Rh(1)	70.8(1)
C(1)-C(2)-Rh(1)	76.1(1)	C(38)-C(39)-H(39)	116(2)
C(16)-C(2)-Rh(1)	130.0(1)	Rh(1)-C(39)-H(39)	104(2)
C(4)-C(3)-H(3)	116.7	C(39)-C(40)-C(41)	112.0(2)
C(5)-C(4)-C(3)	127.2	C(39)-C(40)-H(40A)	109.2
C(3)-C(4)-C(22)	124.2(2)	H(40A)-C(40)-H(40B)	107.9
C(22)-C(4)-Rh(1)	126.4(2)	C(34)-C(41)-H(41A)	109.3
C(4)-C(5)-P(1)	121.6(2)	C(40)-C(41)-H(41B)	107.9
P(1)-C(5)-Rh(1)	69.5(1)	H(41A)-C(41)-H(41B)	107.9
C(9)-C(6)-C(7)	93.4(1)		
C(9)-C(6)-P(1)	108.7(2)		
C(7)-C(6)-P(1)	117.4(1)		
C(7)-C(6)-H(7B)	106.7(2)		
C(6)-C(7)-H(7C)	109.5		
C(6)-C(8)-H(8B)	109.5		
C(6)-C(8)-H(8C)	109.5		
H(8B)-C(8)-H(8C)	109.5		
C(6)-C(9)-H(9C)	109.5		
H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5		
C(15)-C(10)-C(1)	122.8(2)		
C(10)-C(11)-H(11)	121.9(2)		
C(10)-C(11)-H(12)	119.1		
C(12)-C(13)-H(12)	119.5		
C(12)-C(13)-C(14)	118.4(2)		
C(14)-C(13)-H(13)	120.8		
C(14)-C(15)-H(14)	119.7		
C(14)-C(15)-H(15)	122.1(2)		
C(21)-C(16)-C(2)	122.2(2)		
C(16)-C(17)-H(17)	120.6(2)		
C(17)-C(18)-H(18)	120.0		
C(20)-C(19)-H(19)	119.9		
C(19)-C(20)-H(20)	120.1		
C(16)-C(21)-H(21)	119.6		
C(23)-C(22)-C(4)	122.5(2)		
C(22)-C(23)-H(23)	119.8(2)		
C(24)-C(23)-H(24)	120.1		
C(24)-C(25)-H(25)	119.8(2)		
C(25)-C(26)-H(26)	120.2		
C(26)-C(27)-H(27)	121.2(2)		
C(22)-C(27)-H(27)	119.4		
C(33)-C(28)-C(15)	123.1(2)		
C(30)-C(29)-H(29)	120.9(2)		

C(28)-C(29)-H(29)	119.6	C(31)-C(30)-C(29)	120.5(2)
C(31)-C(30)-H(30)	119.8	C(29)-C(30)-H(30)	119.8
C(30)-C(31)-C(32)	119.7(2)	C(30)-C(31)-H(31)	120.2
C(32)-C(31)-H(31)	120.2	C(33)-C(32)-C(33)	119.7
C(31)-C(32)-H(32)	119.7	C(28)-C(33)-H(33)	119.8
C(28)-C(33)-C(34)	120.5(2)	C(35)-C(34)-C(41)	123.4(2)
C(35)-C(34)-Rh(1)	70.5(1)	C(41)-C(34)-H(34)	114.9(1)
C(34)-C(35)-H(35)	105(2)	C(36)-C(35)-C(36)	125.2(2)
C(36)-C(35)-Rh(1)	70.9(1)	C(36)-C(35)-H(35)	111.0(2)
C(37)-C(36)-H(36A)	105(2)	C(37)-C(36)-C(37)	112.2(2)
C(37)-C(36)-H(36B)	109.2	C(38)-C(37)-C(38)	109.2
H(36A)-C(36)-H(36B)	107.9	C(38)-C(37)-H(37A)	111.7(2)
C(38)-C(37)-H(37A)	109.3	C(36)-C(37)-H(37B)	109.3
C(39)-C(38)-Rh(1)	71.2(1)	C(37)-C(38)-C(37)	124.6(2)
C(39)-C(38)-H(38)	117(2)	C(38)-C(39)-C(38)	115(2)
Rh(1)-C(38)-H(38)	105(2)	C(40)-C(39)-Rh(1)	111.6(1)
C(38)-C(39)-Rh(1)	70.8(1)	C(40)-C(39)-H(39)	117(2)
C(39)-C(40)-H(40A)	109.2	C(41)-C(40)-H(40A)	112.0(2)
C(41)-C(40)-H(40B)	107.9	C(34)-C(41)-C(40)	111.8(2)
C(34)-C(41)-H(41A)	109.3	C(40)-C(41)-H(41A)	109.3
C(40)-C(41)-H(41B)	107.9	C(40)-C(41)-H(41B)	109.3

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **III-9**.

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rh(1)	17(1)	20(1)	18(1)	1(1)	2(1)	0(1)
P(1)	16(1)	22(1)	21(1)	-2(1)	2(1)	0(1)
C(1)	18(1)	22(1)	19(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
C(2)	18(1)	21(1)	18(1)	1(1)	1(1)	1(1)
C(3)	16(1)	21(1)	20(1)	3(1)	0(1)	-2(1)
C(4)	20(1)	17(1)	22(1)	-1(1)	-1(1)	0(1)
C(5)	19(1)	21(1)	18(1)	-1(1)	2(1)	1(1)
C(6)	20(1)	24(1)	26(1)	-3(1)	-1(1)	3(1)
C(7)	38(1)	31(2)	46(2)	-2(1)	-20(1)	5(1)
C(8)	32(1)	27(1)	39(1)	-5(1)	6(1)	9(1)
C(9)	29(1)	27(1)	36(1)	7(1)	1(1)	9(1)
C(10)	19(1)	21(1)	20(1)	2(1)	1(1)	-1(1)
C(11)	20(1)	27(1)	33(1)	-4(1)	3(1)	0(1)
C(12)	20(1)	35(2)	35(2)	-5(1)	0(1)	-4(1)
C(13)	32(1)	30(1)	31(1)	-7(1)	0(1)	-10(1)
C(14)	28(1)	33(2)	32(1)	-11(1)	7(1)	-2(1)
C(15)	21(1)	27(1)	29(1)	-5(1)	4(1)	-1(1)
C(16)	21(1)	29(1)	16(1)	-1(1)	3(1)	-2(1)
C(17)	21(1)	29(1)	24(1)	0(1)	0(1)	3(1)
C(18)	35(1)	32(1)	20(1)	1(1)	0(1)	1(1)
C(19)	40(1)	28(1)	21(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)
C(20)	24(1)	30(1)	31(1)	5(1)	9(1)	2(1)
C(21)	20(1)	27(1)	25(1)	2(1)	1(1)	-3(1)
C(22)	18(1)	27(1)	18(1)	-2(1)	3(1)	-2(1)
C(23)	31(1)	26(1)	25(1)	2(1)	-3(1)	-2(1)
C(24)	39(1)	38(2)	25(1)	3(1)	-12(1)	-6(1)
C(25)	33(1)	35(2)	28(1)	-6(1)	-3(1)	-11(1)
C(26)	29(1)	26(1)	37(1)	-1(1)	1(1)	-9(1)
C(27)	26(1)	28(1)	25(1)	2(1)	-3(1)	-1(1)
C(28)	18(1)	26(1)	20(1)	1(1)	2(1)	5(1)
C(29)	27(1)	30(1)	27(1)	3(1)	9(1)	3(1)
C(30)	28(1)	49(2)	29(1)	15(1)	11(1)	12(1)
C(31)	30(1)	64(2)	20(1)	1(1)	5(1)	19(1)
C(32)	32(1)	51(2)	30(1)	-15(1)	-2(1)	11(1)
C(33)	26(1)	35(2)	26(1)	3(1)	7(1)	4(1)
C(34)	29(1)	26(1)	21(1)	6(1)	7(1)	5(1)
C(35)	24(1)	23(1)	28(1)	6(1)	9(1)	-2(1)
C(36)	35(1)	25(1)	35(1)	3(1)	2(1)	-3(1)
C(37)	31(1)	26(1)	32(1)	0(1)	4(1)	5(1)
C(38)	24(1)	25(1)	24(1)	2(1)	6(1)	7(1)

C(39)	16(1)	31(1)	30(1)	4(1)	4(1)	4(1)
C(40)	23(1)	36(2)	34(1)	1(1)	-3(1)	10(1)
C(41)	34(1)	33(1)	24(1)	6(1)	0(1)	7(1)

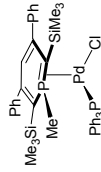
-----  
The anisotropic displacement factor exponent takes the form  
2  $\pi$   $\times$  [h<sup>2</sup>a<sup>2</sup>\*2U(11) +...+ 2hka\*b\*U(12)]

Table 5. Hydrogen Coordinates (A x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for **III-9**.

atom	x	y	z	U(eq)
H(3)	-165	744	3581	23
H(7A)	5574	787	4481	59
H(7B)	6904	880	3919	59
H(7C)	6583	137	4254	59
H(8A)	6268	-349.0000	3030	50
H(8B)	6585	398	2705	50
H(8C)	5052	-14.0000	2472	50
H(9A)	4232	-511	3913	46
H(9B)	2981	-192.0000	3361	46
H(9C)	3189	128	4143	46
H(11)	5985	2045	4017	32
H(12)	7074	2961	4641	36
H(13)	5542	3714	5280	37
H(14)	2861	3552	5243	37
H(15)	1764	2640	4617	31
H(17)	2850	1141	5256	30
H(18)	1738	1163	6369	35
H(19)	-854	1469	6465	35
H(20)	-2367	1696	5447	34
H(21)	-1286	1626	4325	29
H(23)	-632	1146	1595	33
H(24)	-2202	436	876	41
H(25)	-2339	-740	1092	38
H(26)	-1020	-1212	2079	37
H(27)	488	-505.0000	2820	31
H(29)	4294	1935	1729	34
H(30)	5136	1861	568	42
H(31)	4630	884	-111	46
H(32)	3216	-20	359	45
H(33)	2327	46	1320	35
H(34)	1540(30)	2220(10)	1590(10)	30
H(35)	3140(30)	2740(10)	2440(10)	30
H(36A)	1846	3884	2593	38
H(36B)	2531	3512	3294	38
H(37A)	116	3714	3646	35
H(37B)	-617	3653	2855	35
H(38)	-390(30)	2600(10)	3810(10)	29
H(39)	-1810(30)	1920(10)	3090(10)	31
H(40A)	-2610	2859	2175	38
H(40B)	-2179	2113	1874	38
H(41A)	-633	2759	1211	36
H(41B)	-423	3343	1808	36

10) Complexe  $\eta^2$  d'anions de phosphinine **III-10**

Table 1. Crystal data for <b>III-10</b>	
Molecular formula	C <sub>44</sub> H <sub>17</sub> ClP <sub>2</sub> PdSi <sub>2</sub>
Molecular weight	811.77
Crystal habit/pale yellow plate	
Crystal dimensions(mm)	0.20x0.18x0.16



d(g-cm <sup>-3</sup> )	1.363
F(000)	1680
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	0.707
Absorption corrections	multiple scans ; 0.8716 min, 0.8953 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoK $\alpha$
$\lambda$ (Å)	0.71069
Monochromator/graphite	
T (K)	150.0(10)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum $\theta$	30.03
HKL ranges	-17 17 ; -23 26 ; -24 24
Reflections measured	18799
Unique data	11507
Rint	0.0221
Reflections used	8837
Criterion	>2sigma(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	440
Reflections / parameter	20
wR2	0.1148
R1	0.0397
Weights a, b	0.0651 ; 0.0000
GoF	1.063
difference peak / hole (e Å <sup>-3</sup> )	1.386(0.093) / -1.254(0.093)

Table 2. Atomic Coordinates (A x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for **III-10**

atom	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	2562(1)	2783(1)	5930(1)	21(1)
Cl(1)	2485(1)	4027(1)	5642(1)	34(1)
P(1)	3451(1)	1767(1)	6139(1)	20(1)
P(2)	751(1)	2652(1)	6017(1)	22(1)
Si(1)	5277(1)	2972(1)	6888(1)	24(1)
Si(2)	2493(1)	235(1)	5667(1)	25(1)
C(1)	4234(2)	2458(1)	5875(1)	21(1)
C(2)	4271(2)	2423(1)	5041(1)	23(1)
C(3)	3874(2)	1866(1)	4523(1)	26(1)
C(4)	3407(2)	1218(1)	4699(1)	24(1)
C(5)	3180(2)	1070(1)	5423(1)	22(1)
C(6)	3982(2)	1402(1)	7156(1)	29(1)
C(7)	4748(2)	3107(1)	7589(1)	36(1)
C(8)	5603(2)	3873(1)	6392(1)	34(1)
C(9)	6565(2)	2432(2)	6975(2)	41(1)
C(10)	4812(2)	3011(1)	4712(1)	23(1)
C(11)	5950(2)	2915(1)	4605(2)	32(1)
C(12)	6567(2)	3468(1)	4326(2)	39(1)
C(13)	5858(2)	4119(1)	4143(1)	36(1)
C(14)	4818(2)	4212(1)	4231(1)	33(1)
C(15)	4303(2)	3664(1)	4516(1)	28(1)
C(16)	3207(2)	681(1)	4032(1)	28(1)
C(17)	2549(2)	843(2)	3259(1)	40(1)
C(18)	2412(3)	355(2)	2631(2)	53(1)
C(19)	2936(3)	-293(2)	2774(2)	55(1)
C(20)	3582(2)	-462(2)	3538(2)	50(1)
C(21)	3712(2)	25(1)	4164(2)	38(1)
C(22)	3567(2)	-427(1)	6176(2)	38(1)
C(23)	1490(2)	-162(1)	4762(1)	33(1)
C(24)	1659(2)	466(1)	6371(1)	37(1)
C(25)	-50(2)	2203(1)	5108(1)	23(1)
C(26)	-1198(2)	2262(1)	4861(1)	29(1)
C(27)	-1795(2)	1963(1)	4139(1)	34(1)
C(28)	-1279(2)	1596(1)	3661(1)	31(1)
C(29)	-150(2)	1527(1)	3902(1)	31(1)
C(30)	459(2)	1836(1)	4620(1)	27(1)
C(31)	665(2)	2142(1)	6884(1)	26(1)
C(32)	1504(2)	2218(1)	7605(1)	32(1)
C(33)	1446(2)	1876(2)	8306(1)	44(1)



C(34)	579(3)	1439(2)	8281(2)	53(1)
C(35)	-251(3)	1346(2)	7572(2)	53(1)
C(36)	-422(2)	1707(2)	6677(2)	59(1)
C(37)	-39(2)	3437(1)	6041(1)	25(1)
C(38)	-278(2)	3894(1)	5380(1)	36(1)
C(39)	-950(2)	4475(1)	5344(2)	37(1)
C(40)	-1386(2)	4618(2)	5968(2)	44(1)
C(41)	-1150(3)	4178(2)	6629(2)	61(1)
C(42)	-482(2)	3588(2)	6670(2)	45(1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for **III-10**

Pd(1)-P(1)	2.2014(6)	Pd(1)-C(1)	2.238(2)
Pd(1)-P(2)	2.3106(6)	Pd(1)-Cl(1)	2.5930(6)
P(1)-C(5)	1.767(2)	P(1)-C(1)	1.775(2)
P(1)-C(6)	1.824(2)	P(2)-C(31)	1.820(2)
P(2)-C(37)	1.824(2)	P(2)-C(25)	1.832(2)
Si(1)-C(8)	1.855(3)	Si(1)-C(9)	1.871(3)
Si(1)-C(17)	1.875(2)	Si(1)-C(1)	1.898(2)
Si(2)-C(23)	1.868(2)	Si(2)-C(24)	1.873(2)
Si(2)-C(22)	1.874(2)	Si(2)-C(5)	1.906(2)
C(1)-C(2)	1.451(3)	C(2)-C(3)	1.377(3)
C(2)-C(10)	1.498(3)	C(3)-C(4)	1.428(3)
C(4)-C(5)	1.386(3)	C(4)-C(16)	1.497(3)
C(10)-C(15)	1.387(3)	C(10)-C(11)	1.395(3)
C(11)-C(12)	1.388(3)	C(12)-C(13)	1.383(4)
C(13)-C(14)	1.383(4)	C(14)-C(15)	1.385(3)
C(16)-C(21)	1.383(3)	C(16)-C(17)	1.391(3)
C(17)-C(18)	1.392(4)	C(18)-C(19)	1.381(5)
C(19)-C(20)	1.376(4)	C(20)-C(21)	1.389(3)
C(25)-C(30)	1.383(3)	C(25)-C(26)	1.403(3)
C(26)-C(27)	1.381(3)	C(27)-C(28)	1.377(3)
C(28)-C(29)	1.381(3)	C(29)-C(30)	1.388(3)
C(31)-C(36)	1.389(3)	C(31)-C(32)	1.396(3)
C(32)-C(33)	1.389(3)	C(33)-C(34)	1.366(4)
C(34)-C(35)	1.380(4)	C(35)-C(36)	1.401(4)
C(37)-C(42)	1.383(3)	C(37)-C(38)	1.392(3)
C(38)-C(39)	1.379(3)	C(39)-C(40)	1.368(4)
C(40)-C(41)	1.371(4)	C(41)-C(42)	1.389(4)

P(1)-Pd(1)-C(1)	47.12(6)	P(1)-Pd(1)-P(2)	111.09(2)
C(1)-Pd(1)-P(2)	157.90(6)	P(1)-Pd(1)-Cl(1)	151.16(2)
C(1)-Pd(1)-Cl(1)	104.10(6)	P(2)-Pd(1)-Cl(1)	97.75(2)
C(5)-P(1)-C(1)	112.3(1)	C(5)-P(1)-C(6)	109.5(1)
C(1)-P(1)-C(6)	116.2(1)	C(5)-P(1)-Pd(1)	122.98(7)
C(1)-P(1)-Pd(1)	67.54(7)	C(6)-P(1)-Pd(1)	121.27(8)
C(31)-P(2)-C(37)	102.9(1)	C(31)-P(2)-C(25)	106.9(1)
C(37)-P(2)-C(25)	101.2(1)	C(31)-P(2)-Pd(1)	115.02(8)
C(37)-P(2)-Pd(1)	119.61(7)	C(25)-P(2)-Pd(1)	109.72(7)
C(8)-Si(1)-C(9)	109.0(1)	C(8)-Si(1)-C(7)	105.2(7)
C(9)-Si(1)-C(7)	110.3(1)	C(8)-Si(1)-C(1)	115.4(1)
C(9)-Si(1)-C(1)	107.0(1)	C(7)-Si(1)-C(1)	109.9(1)
C(23)-Si(2)-C(24)	104.9(1)	C(23)-Si(2)-C(22)	111.0(1)
C(24)-Si(2)-C(22)	108.8(1)	C(23)-Si(2)-C(5)	113.2(1)
C(21)-C(1)-P(1)	113.4(2)	C(21)-C(1)-Si(1)	109.6(1)
P(1)-C(1)-Si(1)	120.7(1)	C(2)-C(1)-Pd(1)	122.8(2)
P(1)-C(1)-Pd(1)	65.35(7)	Si(1)-C(1)-Pd(1)	110.6(1)
C(3)-C(2)-C(1)	124.5(2)	C(3)-C(2)-Pd(1)	107.5(1)
C(1)-C(2)-C(10)	124.5(2)	C(3)-C(2)-C(4)	116.3(2)
C(5)-C(4)-C(3)	124.5(2)	C(5)-C(4)-C(16)	127.9(2)
C(3)-C(4)-C(16)	114.1(2)	C(4)-C(5)-P(1)	121.4(2)
C(4)-C(5)-Si(2)	126.1(2)	P(1)-C(5)-Si(2)	115.4(2)
C(15)-C(10)-C(11)	118.4(2)	C(15)-C(10)-C(2)	118.2(1)
C(11)-C(10)-C(2)	120.4(2)	C(12)-C(11)-C(10)	121.2(2)
C(13)-C(12)-C(11)	120.6(2)	C(12)-C(13)-C(14)	120.4(2)
C(14)-C(13)-C(10)	120.3(2)	C(14)-C(13)-C(11)	119.2(2)
C(21)-C(16)-C(17)	118.6(2)	C(21)-C(16)-C(4)	121.0(2)
C(17)-C(16)-C(4)	120.7(2)	C(16)-C(17)-C(18)	120.6(2)
C(19)-C(18)-C(17)	119.8(3)	C(20)-C(19)-C(18)	120.2(3)
C(19)-C(20)-C(21)	119.8(3)	C(16)-C(21)-C(20)	121.1(3)
C(30)-C(25)-P(2)	118.8(2)	C(30)-C(25)-P(2)	119.3(2)
C(26)-C(25)-P(2)	121.8(2)	C(27)-C(26)-C(25)	119.9(2)

C(28)-C(27)-C(26)	120.8(2)	C(27)-C(28)-C(29)	119.8(2)
C(38)-C(29)-C(30)	119.9(2)	C(25)-C(30)-C(29)	120.9(2)
C(36)-C(31)-C(32)	119.3(2)	C(36)-C(31)-P(2)	123.7(2)
C(32)-C(31)-P(2)	117.0(2)	C(33)-C(32)-C(31)	120.7(3)
C(34)-C(33)-C(32)	119.6(3)	C(33)-C(34)-C(35)	120.8(2)
C(34)-C(35)-C(36)	120.2(3)	C(31)-C(36)-C(35)	119.4(2)
C(42)-C(37)-C(38)	118.1(2)	C(42)-C(37)-P(2)	123.4(2)
C(38)-C(37)-P(2)	118.5(2)	C(39)-C(38)-C(37)	121.1(2)
C(40)-C(39)-C(38)	120.4(2)	C(39)-C(40)-C(41)	119.3(2)
C(40)-C(41)-C(42)	121.0(2)	C(37)-C(42)-C(41)	120.2(2)

Table 4. Anisotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>-3</sup>) for **III-10**

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pd(1)	23(1)	20(1)	20(1)	1(1)	7(1)	-1(1)
Cl(1)	40(1)	23(1)	45(1)	6(1)	21(1)	4(1)
P(1)	23(1)	19(1)	19(1)	1(1)	6(1)	-1(1)
P(2)	23(1)	24(1)	20(1)	1(1)	6(1)	0(1)
Si(1)	26(1)	23(1)	22(1)	-3(1)	4(1)	-4(1)
Si(2)	26(1)	20(1)	28(1)	2(1)	7(1)	-2(1)
Si(1)	21(1)	23(1)	19(1)	-2(1)	4(1)	1(1)
C(2)	23(1)	23(1)	24(1)	0(1)	7(1)	-5(1)
C(3)	32(1)	27(1)	21(1)	-3(1)	10(1)	-2(1)
C(4)	24(1)	20(1)	24(1)	-3(1)	6(1)	-3(1)
C(5)	24(1)	23(1)	23(1)	0(1)	6(1)	-1(1)
C(6)	35(1)	28(1)	22(1)	4(1)	5(1)	1(1)
C(7)	47(2)	38(1)	24(1)	-6(1)	11(1)	-12(1)
C(8)	43(1)	30(1)	28(1)	-5(1)	7(1)	-12(1)
C(9)	32(1)	40(2)	45(1)	-10(1)	-2(1)	2(1)
C(10)	28(1)	23(1)	20(1)	-4(1)	9(1)	-7(1)
C(11)	33(1)	27(1)	40(1)	-1(1)	16(1)	-3(1)
C(12)	35(1)	36(2)	51(1)	1(1)	24(1)	-8(1)
C(13)	41(1)	34(1)	35(1)	2(1)	16(1)	-13(1)
C(14)	44(1)	25(1)	31(1)	4(1)	11(1)	-3(1)
C(15)	31(1)	27(1)	27(1)	2(1)	9(1)	-1(1)
C(16)	31(1)	26(1)	29(1)	-7(1)	14(1)	-9(1)
C(17)	62(2)	33(1)	26(1)	-3(1)	13(1)	-16(1)
C(18)	80(2)	52(2)	26(1)	-10(1)	15(1)	-30(2)
C(19)	70(2)	56(2)	53(2)	-34(2)	37(2)	-31(2)
C(20)	43(2)	41(2)	74(2)	-27(2)	28(1)	-8(1)
C(21)	30(1)	35(1)	48(1)	-14(1)	13(1)	-6(1)
C(22)	35(1)	27(1)	48(1)	10(1)	7(1)	0(1)
C(23)	35(1)	28(1)	34(1)	0(1)	7(1)	-8(1)
C(24)	43(1)	33(1)	41(1)	0(1)	21(1)	-9(1)
C(25)	24(1)	24(1)	21(1)	2(1)	7(1)	1(1)
C(26)	27(1)	31(1)	30(1)	-4(1)	9(1)	1(1)
C(27)	27(1)	36(1)	34(1)	-5(1)	1(1)	3(1)
C(28)	34(1)	29(1)	25(1)	-2(1)	1(1)	0(1)
C(29)	37(1)	32(1)	23(1)	0(1)	9(1)	4(1)
C(30)	26(1)	29(1)	25(1)	1(1)	6(1)	3(1)
C(31)	30(1)	27(1)	23(1)	1(1)	10(1)	2(1)
C(32)	37(1)	33(1)	25(1)	-2(1)	8(1)	4(1)
C(33)	54(2)	53(2)	25(1)	8(1)	11(1)	18(1)
C(34)	74(2)	55(2)	38(1)	20(1)	30(2)	14(2)
C(35)	63(2)	53(2)	53(2)	13(1)	32(2)	-9(2)
C(36)	41(1)	41(2)	36(1)	5(1)	14(1)	-7(1)
C(37)	25(1)	24(1)	26(1)	0(1)	7(1)	0(1)
C(38)	43(1)	33(1)	37(1)	10(1)	18(1)	8(1)
C(39)	41(1)	29(1)	44(1)	14(1)	16(1)	5(1)
C(40)	51(2)	29(1)	56(2)	4(1)	21(1)	14(1)
C(41)	93(2)	53(2)	53(2)	10(2)	45(2)	38(2)
C(42)	66(2)	42(2)	32(1)	8(1)	22(1)	23(1)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form  
2 pi^2 [h^2 a^\*2 U(11) + ... + 2bka\*b\*U(12)]

Table 5. Hydrogen Coordinates (Å x 10<sup>-4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>-3</sup>) for **III-10**

atom	x	y	z	U(eq)
H(3)	3915	1920	3984	31

H(6A)	4041	885	7122	43
H(6B)	3482	1520	7477	43
H(6C)	4709	1603	7413	43
H(7A)	5304	3353	8015	54
H(7B)	4587	2646	7792	54
H(7C)	4075	3393	7431	54
H(8A)	6031	4129	6874	51
H(8B)	4920	4130	6146	51
H(8C)	6031	3836	6001	51
H(9A)	6776	2308	6487	62
H(9B)	6439	1997	7248	62
H(9C)	7154	2707	7342	62
H(11)	6207	2469	4725	38
H(12)	6077	3397	4260	46
H(13)	6218	4498	3959	43
H(14)	4455	4655	4095	40
H(15)	3591	3737	4577	34
H(17)	2190	1289	3159	48
H(18)	1958	469	2104	63
H(19)	2851	-623	2344	67
H(20)	3938	-910	3637	60
H(21)	4154	-96.0000	4692	45
H(22A)	3261	-758	6493	57
H(22B)	4196	-179	6537	57
H(22C)	3808	-688.9999	5766	57
H(23A)	1885	-355	4395	49
H(23B)	974	204	4479	49
H(23C)	1084	-544	4935	49
H(24A)	1160	857	6142	56
H(24B)	2150	609	6897	56
H(24C)	1421	51	6444	56
H(26)	-1564	2508	5391	35
H(27)	-2572	2011	3970	41
H(28)	-1698	1269	3166	37
H(29)	208	1299	3576	37
H(30)	1236	1794	7719	32
H(32)	2122	2506	7616	38
H(33)	2005	1946	8800	53
H(34)	548	1196	8758	64
H(35)	-844	1035	7562	64
H(36)	-805	1654	6383	46
H(38)	27	3805	4945	43
H(39)	-1111	4777	4884	45
H(40)	-1848	5019	5944	53
H(41)	-1448.0001	4278	7064	74
H(42)	-328	3287	7131	54

11) Complexe η<sup>2</sup> d'anions de phosphinine III-12



T (K)	150.0(10)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum θ	30.03
HKL ranges	-17 17 ; -26 24 ; -24 24
Reflections measured	20690
Unique data	11539
Rint	0.0340
Reflections used	8329
Criterion	>2sigma(I)
Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	440
Reflections / parameter	18
WR2	0.0734
R1	0.0360
Weights a, b	0.0252 ; 0.0000
GoF	0.981
difference peak / hole (e Å <sup>-3</sup> )	2.547(0.137) / -1.959(0.137)

Table 2. Atomic Coordinates (A x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x 10<sup>-3</sup>) for **III-12**

atom	x	y	z	U(eq)
Pt(1)	2484(1)	2780(1)	-915(1)	21(1)
Cl(1)	2553(1)	4014(1)	-636(1)	32(1)
P(1)	1577(1)	1780(1)	-1131(1)	21(1)
P(2)	4223(1)	2655(1)	-989(1)	22(1)
Si(1)	-283(1)	2971(1)	-1673(1)	25(1)
Si(2)	2514(1)	2441(1)	-663(1)	26(1)
C(1)	798(2)	2485(2)	-865(2)	21(1)
C(2)	738(2)	2433(2)	-32(2)	22(1)
C(3)	1115(3)	1866(2)	476(2)	27(1)
C(4)	1590(3)	1217(2)	299(2)	26(1)
C(5)	1827(2)	1079(2)	-417(2)	22(1)
C(6)	1034(3)	1411(2)	-2143(2)	29(1)
C(7)	196(3)	3102(2)	-2594(2)	37(1)
C(8)	-602(3)	3873(2)	-1385(2)	36(1)
C(9)	-1572(3)	2430(2)	-1923(2)	44(1)
C(10)	196(3)	3017(2)	298(2)	23(1)
C(11)	715(3)	3672(2)	494(2)	29(1)
C(12)	209(3)	4219(2)	785(2)	34(1)
C(13)	-821(3)	4126(2)	878(2)	36(1)
C(14)	-1340(3)	3479(2)	701(2)	38(1)
C(15)	-833(3)	2929(2)	418(2)	32(1)
C(16)	1778(3)	687(2)	964(2)	29(1)
C(17)	1280(3)	31(2)	832(2)	38(1)
C(18)	1412(3)	-456(2)	1453(3)	52(1)
C(19)	2057(4)	-287(3)	2217(3)	57(1)
C(20)	2578(4)	353(2)	2366(2)	55(1)
C(21)	2430(3)	840(2)	1735(2)	41(1)
C(22)	1434(3)	-407(2)	-1194(2)	40(1)
C(23)	3506(3)	-161(2)	241(2)	35(1)
C(24)	3363(3)	476(2)	-1360(2)	39(1)
C(25)	5068(3)	2206(2)	-85(2)	23(1)
C(26)	4566(3)	1833(2)	400(2)	26(1)
C(27)	5181(3)	1518(2)	1114(2)	31(1)
C(28)	6305(3)	1593(2)	1355(2)	31(1)
C(29)	6923(3)	1966(2)	881(2)	34(1)
C(30)	6516(3)	2269(2)	162(2)	30(1)
C(31)	4338(3)	2155(2)	-1865(2)	26(1)
C(32)	3497(3)	2235(2)	-2585(2)	31(1)
C(33)	3560(3)	1901(2)	-3283(2)	42(1)
C(34)	4433(4)	1470(2)	-3265(2)	51(1)
C(35)	5268(4)	1373(2)	-2555(3)	52(1)
C(36)	5225(3)	1721(2)	-1856(2)	39(1)
C(37)	5046(2)	3439(2)	-1016(2)	24(1)
C(38)	5440(3)	3610(2)	-1662(2)	47(1)
C(39)	6079(4)	4208(2)	-1640(3)	62(1)
C(40)	6351(3)	4633(2)	-968(3)	46(1)
C(41)	5965(3)	4476(2)	-324(2)	38(1)
C(42)	5312(3)	3886(2)	-351(2)	37(1)

$U(\text{eq})$  is defined as  $1/3$  the trace of the  $U_{ij}$  tensor.

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for **III-12**

Pt(1)-P(1)	2.1915(8)	Pt(1)-C(1)	2.234(3)
Pt(1)-P(2)	2.2561(8)	Pt(1)-Cl(1)	2.3803(8)
P(1)-C(5)	1.774(3)	P(1)-C(1)	1.794(3)
P(1)-C(6)	1.821(3)	P(2)-C(31)	1.821(3)
P(2)-C(37)	1.822(3)	P(2)-C(25)	1.828(3)
Si(1)-C(8)	1.856(3)	Si(1)-C(7)	1.866(4)
Si(1)-C(9)	1.871(4)	Si(1)-C(1)	1.891(3)
Si(2)-C(23)	1.866(3)	Si(2)-C(22)	1.875(3)
Si(2)-C(24)	1.877(4)	Si(2)-C(5)	1.909(3)
C(1)-C(2)	1.460(4)	C(2)-C(3)	1.382(4)
C(2)-C(10)	1.497(4)	C(3)-C(4)	1.437(4)
C(4)-C(5)	1.373(4)	C(4)-C(16)	1.490(4)
C(10)-C(15)	1.387(5)	C(10)-C(11)	1.398(4)
C(11)-C(12)	1.385(5)	C(12)-C(13)	1.398(4)
C(13)-C(14)	1.383(5)	C(14)-C(15)	1.370(5)
C(16)-C(21)	1.382(5)	C(16)-C(17)	1.382(5)
C(17)-C(18)	1.382(5)	C(18)-C(19)	1.382(5)
C(19)-C(20)	1.385(5)	C(19)-C(1)	1.375(6)
C(25)-C(26)	1.369(6)	C(25)-C(21)	1.396(5)
C(26)-C(27)	1.379(4)	C(27)-C(30)	1.401(4)
C(28)-C(29)	1.388(4)	C(29)-C(30)	1.374(4)
C(31)-C(36)	1.379(5)	C(31)-C(32)	1.383(4)
C(32)-C(33)	1.389(5)	C(33)-C(34)	1.395(4)
C(34)-C(35)	1.381(5)	C(35)-C(36)	1.367(6)
C(37)-C(38)	1.384(6)	C(37)-C(42)	1.386(5)
C(38)-C(39)	1.379(5)	C(39)-C(40)	1.386(4)
C(40)-C(41)	1.386(5)	C(41)-C(42)	1.371(5)
C(40)-C(41)	1.365(5)		1.383(5)

P(1)-Pt(1)-C(1)	47.8(1)	P(1)-Pt(1)-P(2)	111.99(3)
C(1)-Pt(1)-P(2)	159.5(1)	P(1)-Pt(1)-Cl(1)	150.36(3)
C(1)-Pt(1)-Cl(1)	102.6(1)	P(2)-Pt(1)-Cl(1)	97.64(3)
C(5)-P(1)-C(6)	112.5(2)	C(5)-P(1)-C(6)	108.7(2)
C(1)-P(1)-C(6)	116.3(1)	C(5)-P(1)-Pt(1)	123.1(1)
C(1)-P(1)-Pt(1)	67.3(1)	C(6)-P(1)-Pt(1)	122.1(1)
C(31)-P(2)-C(37)	102.8(2)	C(31)-P(2)-Pt(1)	107.3(1)
C(37)-P(2)-C(35)	101.5(1)	C(31)-P(2)-Pt(1)	114.2(1)
C(37)-P(2)-Pt(1)	119.5(1)	C(25)-P(2)-Pt(1)	110.3(1)
C(8)-Si(1)-C(7)	104.6(2)	C(8)-Si(1)-C(9)	106.8(2)
C(7)-Si(1)-C(9)	110.6(2)	C(8)-Si(1)-C(1)	114.7(2)
C(7)-Si(1)-C(1)	110.3(2)	C(9)-Si(1)-C(1)	107.9(2)
C(23)-Si(2)-C(22)	111.3(2)	C(23)-Si(2)-C(24)	107.9(2)
C(22)-Si(2)-C(24)	108.3(2)	C(23)-Si(2)-C(5)	104.8(2)
C(22)-Si(2)-C(5)	109.7(2)	C(24)-Si(2)-C(5)	113.4(2)
C(2)-C(1)-P(1)	112.7(2)	C(2)-C(1)-Si(1)	109.2(2)
P(1)-C(1)-Si(1)	120.7(2)	C(2)-C(1)-Pt(1)	121.7(2)
P(1)-C(1)-Pt(1)	64.9(1)	Si(1)-C(1)-Pt(1)	111.8(2)
C(3)-C(2)-C(1)	124.7(3)	C(3)-C(2)-Pt(1)	110.6(2)
C(1)-C(2)-C(10)	118.7(3)	C(2)-C(3)-C(4)	116.6(3)
C(5)-C(4)-C(3)	124.3(3)	C(5)-C(4)-C(16)	128.3(3)
C(4)-C(5)-Si(2)	113.5(3)	P(1)-C(5)-P(1)	122.2(3)
C(4)-C(5)-Pt(1)	125.9(2)	P(1)-C(5)-Si(2)	115.9(2)
C(15)-C(10)-C(11)	118.0(3)	C(15)-C(10)-C(2)	118.0(2)
C(11)-C(10)-C(2)	120.7(3)	C(12)-C(11)-C(10)	121.3(3)
C(13)-C(12)-C(11)	120.7(3)	C(12)-C(11)-C(2)	121.0(3)
C(15)-C(12)-C(13)	119.9(3)	C(14)-C(13)-C(14)	119.9(3)
C(21)-C(16)-C(17)	117.9(3)	C(21)-C(16)-C(4)	120.8(3)
C(17)-C(16)-C(4)	120.9(3)	C(16)-C(17)-C(18)	121.2(3)
C(19)-C(18)-C(17)	119.5(4)	C(20)-C(19)-C(18)	121.4(4)
C(19)-C(20)-C(21)	119.2(4)	C(16)-C(21)-C(20)	120.6(4)
C(30)-C(25)-C(30)	118.5(3)	C(26)-C(25)-P(2)	121.3(4)
C(28)-C(27)-C(26)	121.8(2)	C(26)-C(25)-P(2)	119.6(2)
C(28)-C(27)-C(30)	119.9(3)	C(27)-C(28)-C(29)	121.1(3)
C(36)-C(31)-P(2)	119.2(3)	C(29)-C(30)-C(25)	120.3(3)
C(32)-C(31)-P(2)	117.2(3)	C(36)-C(31)-P(2)	120.3(3)
C(34)-C(33)-C(32)	120.0(4)	C(33)-C(32)-C(31)	123.5(3)
C(34)-C(35)-C(36)	119.7(4)	C(35)-C(34)-C(35)	120.7(4)
C(38)-C(37)-C(42)	117.7(3)	C(38)-C(37)-P(2)	120.1(3)
C(42)-C(37)-P(2)	118.8(3)	C(37)-C(38)-C(39)	123.5(4)
C(40)-C(39)-C(38)	120.6(4)	C(41)-C(40)-C(39)	120.7(4)
C(40)-C(41)-C(42)	119.8(3)	C(41)-C(40)-C(39)	119.6(4)
		C(41)-C(42)-C(37)	121.6(3)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) for **III-12**

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pt(1)	22(1)	21(1)	22(1)	-1(1)	8(1)	0(1)
Cl(1)	37(1)	24(1)	42(1)	-7(1)	20(1)	-5(1)
P(1)	22(1)	21(1)	22(1)	-1(1)	7(1)	1(1)
P(2)	22(1)	24(1)	22(1)	-1(1)	8(1)	-1(1)
Si(1)	25(1)	25(1)	24(1)	2(1)	5(1)	3(1)
Si(2)	25(1)	22(1)	32(1)	-3(1)	9(1)	2(1)
C(1)	19(2)	23(2)	22(1)	3(1)	7(1)	3(1)
C(2)	20(2)	22(2)	24(2)	-4(1)	7(1)	-1(1)
C(3)	29(2)	31(2)	22(2)	2(1)	11(1)	3(2)
C(4)	24(2)	27(2)	27(2)	2(1)	7(1)	3(1)
C(5)	25(2)	18(2)	24(2)	1(1)	7(1)	0(1)
C(6)	33(2)	24(2)	33(2)	-3(1)	6(1)	1(2)
C(7)	45(2)	40(2)	27(2)	5(2)	10(2)	10(2)
C(8)	42(2)	31(2)	33(2)	6(2)	10(2)	15(2)
C(9)	31(2)	41(2)	52(2)	12(2)	-2(2)	-1(2)
C(10)	26(2)	24(2)	20(2)	1(1)	8(1)	5(1)
C(11)	28(2)	31(2)	28(2)	-2(2)	11(1)	2(2)
C(12)	41(2)	26(2)	35(2)	-3(2)	13(2)	2(2)
C(13)	43(2)	34(2)	35(2)	-4(2)	18(2)	13(2)
C(14)	33(2)	41(2)	49(2)	1(2)	25(2)	6(2)
C(15)	32(2)	29(2)	40(2)	0(2)	18(2)	0(2)
C(16)	34(2)	26(2)	30(2)	5(2)	15(2)	10(2)
C(17)	48(2)	38(2)	49(2)	14(2)	15(2)	4(2)
C(18)	33(2)	41(3)	82(3)	28(2)	31(2)	7(2)
C(19)	69(3)	56(3)	55(3)	31(2)	36(2)	31(3)
C(20)	84(3)	55(3)	27(2)	8(2)	17(2)	30(3)
C(21)	60(3)	36(2)	29(2)	0(2)	14(2)	11(2)
C(22)	33(2)	36(2)	48(2)	-10(2)	7(2)	1(2)
C(23)	32(2)	33(2)	41(2)	-1(2)	11(2)	7(2)
C(24)	44(2)	34(2)	44(2)	1(2)	23(2)	10(2)
C(25)	24(2)	23(2)	23(2)	-1(1)	8(1)	0(1)
C(26)	23(2)	30(2)	24(2)	-2(1)	6(1)	-2(1)
C(27)	33(2)	35(2)	26(2)	0(2)	11(1)	-3(2)
C(28)	33(2)	31(2)	27(2)	1(2)	3(2)	2(2)
C(29)	27(2)	35(2)	38(2)	3(2)	2(2)	-2(2)
C(30)	23(2)	32(2)	31(2)	6(2)	7(1)	-1(2)
C(31)	26(2)	28(2)	27(2)	1(1)	11(1)	-1(2)
C(32)	36(2)	31(2)	25(2)	-1(2)	8(1)	-4(2)
C(33)	51(3)	48(3)	27(2)	-6(2)	12(2)	-15(2)
C(34)	76(3)	49(3)	41(2)	-20(2)	35(2)	-12(2)
C(35)	56(3)	53(3)	58(3)	-12(2)	33(2)	10(2)
C(36)	36(2)	45(2)	37(2)	-2(2)	13(2)	7(2)
C(37)	24(2)	23(2)	26(2)	0(1)	9(1)	0(1)
C(38)	65(3)	45(2)	34(2)	-8(2)	21(2)	-23(2)
C(39)	93(4)	59(3)	48(3)	-8(2)	39(3)	-41(3)
C(40)	49(2)	29(2)	62(3)	-4(2)	21(2)	-16(2)
C(41)	43(2)	28(2)	48(2)	-13(2)	19(2)	-7(2)
C(42)	49(2)	29(2)	39(2)	-8(2)	24(2)	-6(2)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form  
 $2\pi i^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

Table 5. Hydrogen Coordinates ( $\text{\AA} \times 10^{-4}$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) for **III-12**

atom	x	y	z	U(eq)
H(3)	1054	1910	1011	32
H(6A)	968	897	-2105	43
H(6B)	1533	1523	-2468	43
H(6C)	308	1614	-2400	43
H(7A)	-329.0000	3404	-2981	56
H(7B)	248	2644	-2843.9998	56
H(7C)	921	3328	-2439	56
H(8A)	84	4136	-1167	53
H(8B)	-996.9999	3842	-971	53
H(8C)	-1063	4118	-1863	53
H(9A)	-1769	2325	-1424	66

H(9B)	-1452	1988	-2180	66
H(9C)	-2170	2696	-2294	66
H(11)	1425	3741	425	34
H(12)	575	4659	920	41
H(13)	-1177	4505	1063	43
H(14)	-2048	3412	774	46
H(15)	-1194	2485	305	38
H(17)	838	-89	304	45
H(18)	1058	-903	1351	63
H(19)	2143	-618	2646	68
H(20)	3034	465	2892	66
H(21)	2786	1287	1838	50
H(22A)	1715	-695	-1565	60
H(22B)	775	-1500.9999	-1500.9999	60
H(22C)	1249	-153	-793	60
H(23A)	3103	-714	-793	52
H(23B)	4016	-362.0000	536	52
H(23C)	3921	-535	65	52
H(24A)	3820	-1409	-1409	58
H(24B)	3836	-1139	-1139	58
H(24C)	2877	-1895	-1895	58
H(26)	3788	1791	244	31
H(27)	4825	1252	1434	37
H(28)	6725	1386	1849	38
H(29)	7601	2016	1048	40
H(30)	6578	2521	-165	36
H(32)	2877	2521	-2594	37
H(33)	2998	1970	-3777	50
H(34)	4467	1235	-3745	62
H(35)	5968	1069	-3546	63
H(36)	5904	1663	-1368.9999	46
H(38)	5271	3314	-2128	56
H(39)	6330	4324	-2094	75
H(40)	6806	5035	-950	55
H(41)	6144	4771	142	46
H(42)	5039	3784	97	44

12) Tétrachlorogallure de phosphininium III-18

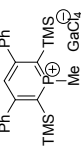


Table 1. Crystal data for **III-18**

Molecular formula	$C_{23}H_{18}Cl_4GaO_2P_2Si_6$
Molecular weight	763.37
Crystal habit	colorless block
Crystal dimensions(mm)	0.20x0.20x0.20
Crystal system	orthorhombic
Space group	$Cmc2_1$
a(Å)	15.9430(10)
b(Å)	12.8210(10)
c(Å)	18.7420(10)
$\alpha(^{\circ})$	90.00
$\beta(^{\circ})$	90.00
$\gamma(^{\circ})$	90.00
V(Å <sup>3</sup> )	3831.0(4)
Z	4
d(g·cm <sup>-3</sup> )	1.324
F(000)	1592
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	1.128
Absorption corrections	multiple scans ; 0.8058 min, 0.8058 max
Diffractometer	KappaCCD
X-ray source	MoK $\alpha$
$\lambda$ (Å)	0.71069
Monochromator	graphite
T (K)	150.0(10)
Scan mode	phi and omega scans
Maximum $\theta$	30.02
HKL ranges	-22 22 ; -17 17 ; -26 25
Reflections measured	8344
Unique data	4963
Rint	0.0226
Reflections used	4612
Criterion	>2sigma(I)

Refinement type	Fsqd
Hydrogen atoms	mixed
Parameters refined	235
Reflections / parameter	19
WR2	0.0751
R1	0.0271
Flack's parameter	0.001(7)
Weights a, b	0.0406 ; 0.1826
GoF	1.084
difference peak / hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.426(0.047) / -0.358(0.047)

Table 2. Atomic Coordinates (A x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for **III-18**

atom	x	y	z	U(eq)
P(1)	5000	4850(1)	1312(1)	25(1)
Si(1)	3035(1)	4545(1)	1354(1)	28(1)
C(1)	4089(1)	4923(1)	1778(1)	25(1)
C(2)	4212(1)	5110(1)	2514(1)	26(1)
C(3)	5000	5209(2)	2846(2)	29(1)
C(4)	5000	4898(2)	357(2)	33(1)
C(5)	3241(1)	3674(2)	576(1)	42(1)
C(6)	2449(1)	5724(2)	1060(1)	45(1)
C(7)	2413(2)	3750(2)	1997(1)	47(1)
C(8)	3477(1)	5241(2)	2997(1)	28(1)
C(9)	2940(1)	6091(2)	2912(1)	36(1)
C(10)	2263(1)	6214(2)	3370(1)	45(1)
C(11)	2104(1)	5486(2)	3896(1)	48(1)
C(12)	2638(1)	4645(2)	3988(1)	44(1)
C(13)	3335(1)	4538(2)	3545(1)	36(1)
O(1)	0	2152(3)	4349(2)	65(1)
C(14)	717(2)	2734(2)	4131(1)	50(1)
C(15)	473(2)	3266(3)	3441(2)	62(1)
O(2)	5000	2501(3)	1847(4)	149(2)
C(16)	5000	2345(5)	2600(5)	96(2)
C(17)	5000	1161(4)	2754(4)	80(2)
C(18)	5264(4)	743(4)	2047(4)	69(2)
C(19)	5000	1567(4)	1483(4)	92(2)
Ga(1)	0	3059(1)	333(1)	31(1)
Cl(1)	1104(1)	2375(1)	-158(1)	53(1)
Cl(2)	0	4721(1)	138(1)	54(1)
Cl(3)	0	2684(1)	1459(1)	57(1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for **III-18**

P(1)-C(1)#3	1.697(2)	P(1)-C(1)	1.697(2)
P(1)-C(4)	1.790(3)	Si(1)-C(6)	1.861(2)
Si(1)-C(7)	1.864(2)	Si(1)-C(5)	1.866(2)
Si(1)-C(1)	1.921(2)	C(1)-C(2)	1.415(3)
C(2)-C(3)	1.407(2)	C(2)-C(8)	1.490(2)
C(3)-C(2)#3	1.407(2)	C(8)-C(13)	1.386(3)
C(8)-C(9)	1.394(3)	C(9)-C(10)	1.388(3)
C(10)-C(11)	1.380(4)	C(11)-C(12)	1.385(4)
C(12)-C(13)	1.394(3)	O(1)-C(14)#3	1.424(3)
O(1)-C(14)	1.424(3)	C(14)-C(15)	1.513(4)
C(15)-C(15)#3	1.509(6)	O(2)-C(19)	1.378(8)
O(2)-C(16)	1.42(1)	C(16)-C(17)	1.546(8)
C(17)-C(18)#3	1.49(1)	C(17)-C(18)	1.49(1)
C(18)-C(19)	1.55(1)	C(19)-C(18)#3	1.55(1)
Ga(1)-Cl(1)	2.1624(8)	Ga(1)-Cl(3)	2.165(1)
Ga(1)-Cl(1)#3	2.1699(6)	Ga(1)-Cl(1)	2.1699(6)
C(1)#3-P(1)-C(1)	117.7(1)	C(1)#3-P(1)-C(4)	120.80(6)
C(1)-P(1)-C(4)	120.80(6)	C(6)-Si(1)-C(7)	111.6(1)
C(6)-Si(1)-C(5)	110.1(1)	C(7)-Si(1)-C(5)	105.8(1)
C(6)-Si(1)-C(1)	110.9(1)	C(7)-Si(1)-C(1)	109.7(1)
C(5)-Si(1)-C(1)	108.7(1)	C(2)-C(1)-P(1)	113.1(1)
C(2)-C(1)-Si(1)	124.5(1)	P(1)-C(1)-Si(1)	121.5(1)
C(3)-C(2)-C(1)	124.7(2)	C(3)-C(2)-C(8)	115.1(2)

C(1)-C(2)-C(8)	120.2(2)	C(2)#3-C(3)-C(2)	126.5(2)
C(13)-C(8)-C(9)	119.5(2)	C(13)-C(8)-C(2)	126.4(2)
C(9)-C(8)-C(2)	120.1(2)	C(10)-C(11)-C(12)	119.7(2)
C(11)-C(10)-C(9)	119.5(2)	C(8)-C(13)-C(12)	120.1(2)
C(14)#3-O(1)-C(13)	106.6(3)	O(1)-C(14)-C(15)	120.5(2)
C(15)#3-C(15)-C(14)	104.8(2)	C(19)-O(2)-C(16)	106.0(2)
O(2)-C(16)-C(17)	108.8(5)	C(18)#3-C(17)-C(18)	111.6(5)
C(18)#3-C(17)-C(16)	100.8(5)	C(18)-C(17)-C(16)	32.8(5)
O(17)-C(18)-C(19)	106.5(4)	O(2)-C(19)-C(16)	100.8(5)
C(17)-C(19)-C(18)	104.7(6)	C(18)#3-C(19)-C(18)#3	104.7(6)
Cl(2)-Ga(1)-Cl(3)	112.51(4)	Cl(2)-Ga(1)-Cl(1)#3	31.4(5)
Cl(1)-Ga(1)-Cl(1)#3	108.86(3)	Cl(2)-Ga(1)-Cl(1)#3	109.08(2)
Cl(3)-Ga(1)-Cl(1)	108.86(3)	Cl(1)#3-Ga(1)-Cl(1)	109.08(2)
			108.37(4)

Estimated standard deviations are given in the parenthesis.

Symmetry operators :  
1: x, y, z  
2: -x, -y, z+1/2  
3: -x, y, z  
4: x, -y, z+1/2  
5: x+1/2, y+1/2, z  
6: -x+1/2, -y+1/2, z+1/  
7: -x+1/2, y+1/2, z  
8: x+1/2, -y+1/2, z+1/2

Table 4. Anisotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>-3</sup>) for **III-18**

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
P(1)	23(1)	26(1)	26(1)	1(1)	0	0
Si(1)	23(1)	31(1)	31(1)	3(1)	-3(1)	-2(1)
Cl(1)	24(1)	20(1)	31(1)	0(1)	0(1)	1(1)
Cl(2)	24(1)	25(1)	30(1)	0(1)	1(1)	0(1)
Cl(3)	25(1)	32(2)	28(1)	-3(1)	0	0
C(4)	36(1)	35(1)	26(1)	2(1)	0	0
C(5)	35(1)	45(1)	45(1)	-12(1)	-8(1)	-3(1)
C(6)	38(1)	50(1)	47(1)	6(1)	-9(1)	12(1)
C(7)	43(1)	53(1)	45(1)	8(1)	-4(1)	-22(1)
C(8)	23(1)	31(1)	31(1)	-5(1)	1(1)	0(1)
C(9)	30(1)	35(1)	42(1)	-5(1)	2(1)	4(1)
C(10)	32(1)	46(1)	56(1)	-10(1)	7(1)	11(1)
C(11)	31(1)	68(2)	44(1)	-15(1)	8(1)	0(1)
C(12)	38(1)	64(2)	32(1)	2(1)	9(1)	1(1)
C(13)	32(1)	45(1)	31(1)	2(1)	3(1)	4(1)
O(1)	65(2)	63(2)	66(2)	30(2)	0	0
Cl(14)	50(1)	54(2)	44(1)	5(1)	-1(1)	7(1)
Cl(15)	51(2)	77(2)	58(2)	24(2)	0(1)	-4(1)
O(2)	248(8)	36(2)	162(5)	-15(3)	0	0
Cl(16)	107(5)	56(3)	127(6)	-27(4)	0	0
Cl(17)	69(3)	49(3)	121(4)	-10(3)	0	0
C(18)	72(4)	36(2)	100(5)	-5(3)	9(3)	14(2)
C(19)	112(5)	45(3)	120(5)	7(3)	0	0
Ga(1)	30(1)	27(1)	35(1)	2(1)	0	0
Cl(1)	39(1)	27(1)	73(1)	-1(1)	18(1)	3(1)
Cl(2)	71(1)	49(1)	62(1)	7(1)	0	0
Cl(3)	86(1)	48(1)	36(1)	6(1)	0	0

The anisotropic displacement factor exponent takes the form  
2 pi<sup>2</sup> [h<sup>2</sup>a<sup>2</sup>\*2U(11) +...+ 2hka\*b\*U(12)]

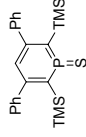
Table 5. Hydrogen Coordinates (Å x 10<sup>-4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>-3</sup>) for **III-18**

atom	x	y	z	U(eq)
H(3)	5000	5355	3342	23(7)
H(4A)	5524	5250	187	36(6)
H(4B)	5000	4289	193	30(10)
H(5A)	2721	3319	438	70(10)
H(5B)	3448	4090	174	70(10)
H(5C)	3664	3153	708	47(7)
H(6A)	1965	5511	773	49(7)
H(6B)	2816	6171	774	60(10)
H(6C)	2255	6110	1480	60(10)
H(7A)	2782	3250	2237	60(10)
H(7B)	2156	4211	2351	51(8)

H(7C)	1972	3371	1740
H(9)	3039	6583	2543
H(10)	1904	6800	3319
H(11)	1628	5562	4197
H(12)	2532	4146	4352
H(13)	3713	3619	3619
H(14A)	1201	2263	4054
H(14B)	870	3256	60(10)
H(15A)	694	2877	4498
H(15B)	694	3987	3025
H(16A)	5503	2672	3426
H(17A)	4498	2672	2814
H(18A)	4984	947	3022
H(18B)	5878	68	190(30)
H(19A)	4495	635	83
		1509	190(30)

13) Sulfure de phosphinine **III-22**

Table 1. Crystal data for **III-22**  
Molecular formula C<sub>22</sub>H<sub>9</sub>PSSi<sub>2</sub>  
Molecular weight 3397.46  
Crystal habitpale yellow needle  
Crystal dimensions(mm) 0.20x0.12x0.10  
Crystal system orthorhombic  
Space group Pbcn  
a(Å) 17.9320(10)  
b(Å) 12.2920(10)  
c(Å) 20.9810(10)  
α(°) 90.00  
β(°) 90.00  
γ(°) 90.00  
V(Å<sup>3</sup>) 4624.6(5)  
Z 1  
d(g-cm<sup>-3</sup>) 1.220  
F(00) 1808  
μ(cm<sup>-1</sup>) 0.319



Absorption corrections multi-scan ; 0.9389 min, 0.9688 max  
Diffractometer KappaCCD  
X-ray source MoKα

λ(Å) 0.71069  
Monochromatorgraphite  
T (K) 150.0(1)  
Scan mode phi and omega scans  
Maximum θ 27.45  
HKL ranges -23 21 ; -15 15 ; -27 27  
Reflections measured 19073  
Unique data 5271  
Rint 0.0267  
Reflections used 4326  
Criterion >2sigma(I)  
Refinement type Fsqd  
Hydrogen atoms mixed  
Parameters refined 279  
Reflections / parameter 15  
wR2 0.0998  
R1 0.0332  
GoF 1.045  
Weights a, b 0.0598 ; 0.9132  
difference peak / hole (e Å<sup>-3</sup>) 0.274(0.048) / -0.340(0.048)

Table 2. Atomic Coordinates (Å x 10<sup>-4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>-3</sup>) for **III-22**

atom	x	y	z	U(eq)
S(1)	-3879(1)	3027(1)	3381(1)	37(1)
P(1)	-2811(1)	3097(1)	3279(1)	24(1)

Si(1)	-2524(1)	1533(1)	4441(1)	25(1)
Si(2)	-3046(1)	4516(1)	2070(1)	25(1)
C(1)	-1423(1)	2498(1)	3768(1)	24(1)
C(2)	-1468(1)	2736(1)	3664(1)	23(1)
C(3)	-1612(1)	3315(1)	3321(1)	24(1)
C(4)	-2399(1)	3795(1)	2656(1)	23(1)
C(5)	-3262(1)	751(2)	2862(1)	24(1)
C(6)	-3757(1)	4182(1)	44(1)	44(1)
C(7)	-1824(1)	460(1)	5160(1)	35(1)
C(8)	-836(1)	2344(1)	4634(1)	35(1)
C(9)	-810(1)	2728(1)	4116(1)	24(1)
C(10)	-282(1)	2332(1)	4740(1)	26(1)
C(11)	228(1)	1552(1)	5164(1)	29(1)
C(12)	221(1)	1191(1)	4970(1)	31(1)
C(13)	-305(1)	1592(1)	4344(1)	32(1)
C(14)	-1894(1)	4248(1)	3917(1)	28(1)
C(15)	-859(1)	5265(1)	2109(1)	23(1)
C(16)	-461(1)	5666(1)	2139(1)	32(1)
C(17)	-392(1)	5058(1)	1623(1)	36(1)
C(18)	-1113(1)	4041(1)	1072(1)	34(1)
C(19)	-3672(1)	5462(2)	1036(1)	32(1)
C(20)	-2562(1)	5398(2)	1551(1)	28(1)
C(21)	-3592(1)	3467(2)	2513(1)	44(1)
C(22)			1476(1)	44(1)
C(23)			1636(1)	44(1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for **III-22**

S(1)-P(1)	1.9293(6)	P(1)-C(1)	1.718(2)
P(1)-C(5)	1.720(2)	Si(1)-C(7)	1.864(2)
Si(1)-C(8)	1.865(2)	Si(1)-C(6)	1.866(2)
Si(1)-C(1)	1.913(2)	Si(2)-C(23)	1.858(2)
Si(2)-C(21)	1.863(2)	Si(2)-C(22)	1.867(2)
Si(2)-C(5)	1.918(2)	C(1)-C(2)	1.417(2)
C(2)-C(3)	1.400(2)	C(2)-C(9)	1.496(2)
C(3)-C(4)	1.397(2)	C(4)-C(5)	1.412(2)
C(4)-C(15)	1.497(2)	C(9)-C(14)	1.392(2)
C(9)-C(10)	1.394(2)	C(10)-C(11)	1.386(2)
C(11)-C(12)	1.385(2)	C(12)-C(13)	1.387(2)
C(13)-C(14)	1.390(2)	C(15)-C(16)	1.388(2)
C(15)-C(20)	1.391(2)	C(16)-C(17)	1.389(2)
C(17)-C(18)	1.381(2)	C(18)-C(19)	1.379(2)
C(19)-C(20)	1.387(2)		
C(1)-P(1)-C(5)	113.48(7)	C(1)-P(1)-S(1)	124.36(5)
C(5)-P(1)-S(1)	122.15(5)	C(7)-Si(1)-C(8)	111.05(8)
C(7)-Si(1)-C(6)	109.5(1)	C(8)-Si(1)-C(6)	103.95(8)
C(7)-Si(1)-C(1)	108.37(7)	C(8)-Si(1)-C(21)	112.27(7)
C(6)-Si(1)-C(1)	111.63(8)	C(23)-Si(2)-C(21)	111.2(1)
C(23)-Si(2)-C(22)	108.7(1)	C(21)-Si(2)-C(22)	104.5(1)
C(23)-Si(2)-C(5)	108.38(7)	C(21)-Si(2)-C(5)	109.25(8)
C(22)-Si(2)-C(5)	114.80(7)	C(2)-C(1)-P(1)	115.4(1)
C(2)-C(1)-Si(1)	124.6(1)	P(1)-C(1)-Si(1)	120.00(8)
C(2)-C(1)-C(5)	124.4(1)	C(3)-C(2)-C(9)	116.1(1)
C(1)-C(2)-C(9)	119.5(1)	C(4)-C(3)-C(2)	126.2(1)
C(3)-C(4)-C(5)	124.7(1)	C(4)-C(3)-C(15)	115.2(1)
C(4)-C(5)-Si(2)	120.1(1)	C(4)-C(5)-P(1)	115.4(1)
C(4)-C(5)-C(10)	127.3(1)	P(1)-C(5)-Si(2)	117.26(8)
C(14)-C(9)-C(10)	118.9(1)	C(14)-C(9)-C(2)	120.4(1)
C(10)-C(9)-C(2)	120.7(1)	C(11)-C(10)-C(9)	120.5(1)
C(12)-C(11)-C(10)	120.4(1)	C(11)-C(12)-C(13)	119.5(1)
C(12)-C(13)-C(14)	120.2(2)	C(13)-C(14)-C(9)	120.5(2)
C(16)-C(15)-C(20)	119.2(1)	C(16)-C(15)-C(4)	121.6(1)
C(20)-C(15)-C(4)	119.2(1)	C(15)-C(16)-C(17)	120.0(2)
C(18)-C(17)-C(16)	120.4(2)	C(19)-C(18)-C(17)	119.9(2)
C(18)-C(19)-C(20)	119.9(2)	C(19)-C(20)-C(15)	120.5(1)

Table 4. Anisotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>-3</sup>) for **III-22**

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12

S(1)	22(1)	51(1)	39(1)	9(1)	3(1)	-1(1)
P(1)	22(1)	28(1)	23(1)	2(1)	0(1)	0(1)
Si(1)	27(1)	23(1)	26(1)	3(1)	2(1)	-2(1)
Si(2)	27(1)	25(1)	24(1)	0(1)	-3(1)	3(1)
C(1)	27(1)	23(1)	21(1)	0(1)	0(1)	-1(1)
C(2)	27(1)	21(1)	23(1)	-1(1)	-1(1)	1(1)
C(3)	21(1)	26(1)	25(1)	0(1)	0(1)	-1(1)
C(4)	25(1)	22(1)	23(1)	-1(1)	-1(1)	0(1)
C(5)	25(1)	24(1)	22(1)	0(1)	0(1)	0(1)
C(6)	40(1)	37(1)	55(1)	8(1)	-7(1)	-15(1)
C(7)	39(1)	36(1)	29(1)	1(1)	7(1)	2(1)
C(8)	37(1)	25(1)	43(1)	7(1)	3(1)	0(1)
C(9)	23(1)	25(1)	25(1)	4(1)	-1(1)	-2(1)
C(10)	28(1)	25(1)	26(1)	1(1)	1(1)	-1(1)
C(11)	34(1)	31(1)	23(1)	3(1)	-4(1)	-6(1)
C(12)	30(1)	31(1)	33(1)	8(1)	-8(1)	-2(1)
C(13)	28(1)	29(1)	30(1)	2(1)	-2(1)	4(1)
C(14)	29(1)	29(1)	27(1)	2(1)	-2(1)	0(1)
C(15)	22(1)	26(1)	22(1)	3(1)	0(1)	1(1)
C(16)	36(1)	32(1)	28(1)	-1(1)	-1(1)	-5(1)
C(17)	37(1)	33(1)	39(1)	6(1)	0(1)	-10(1)
C(18)	28(1)	41(1)	32(1)	11(1)	6(1)	1(1)
C(19)	33(1)	35(1)	26(1)	1(1)	4(1)	5(1)
C(20)	30(1)	26(1)	28(1)	1(1)	0(1)	1(1)
C(21)	50(1)	41(1)	42(1)	-4(1)	2(1)	19(1)
C(22)	50(1)	51(1)	46(1)	23(1)	-1(1)	7(1)
C(23)	54(1)	37(1)	39(1)	-2(1)	-19(1)	-3(1)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form  
2 pi^2 [h^2 a^\*^2 U(11) + ... + 2hka^\*b^\*U(12)]

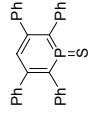
Table 5. Hydrogen Coordinates (Å x 10<sup>-4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>-3</sup>) for **III-22**

atom	x	y	z	U (eq)
H(3)	-644	3403	3091	24(4)
H(6A)	-3445	142	4475	66(7)
H(6B)	-3283	471	3750	76(8)
H(6C)	-3799	1229	4185	86(9)
H(7A)	-2909	1870	5507	62(7)
H(7B)	-3167	2854	5059	57(6)
H(7C)	-2319	2776	5291	52(6)
H(8A)	-1409	784	4872	53(6)
H(8B)	-1635	137	4239	53(6)
H(8C)	-2059	-106	4895	61(6)
H(10)	-1156	3265	4877	35(5)
H(11)	-270	2597	5589	36(5)
H(12)	580	1266	5265	35(5)
H(13)	576	669	4206	39(5)
H(14)	-301	1350	3486	31(4)
H(16)	-902	5686	2517	43(5)
H(17)	-235.0000	6363	1648	49(6)
H(18)	-122	5339	719	46(5)
H(19)	-666	3620	659	47(5)
H(20)	-3331	2931	1526	34(5)
H(21A)	-3370.0002	5989	2750	100(10)
H(21B)	-3981	5044	2812	120(10)
H(21C)	-3994	5847	2211	91(9)
H(22A)	-2222	4954	1219	74(7)
H(22B)	-2277	5962	1700	62(7)
H(22C)	-2931.9998	5741	1198	64(7)
H(23A)	-3939	3823	1341	79(8)
H(23B)	-3873.0002	3026	1942	88(9)
H(23C)	-3251	2997	1395	88(9)

14) Sulfure de phosphinine **III-23**

Table 1. Crystal data for **III-23**

Molecular formula	C <sub>23</sub> H <sub>21</sub> PS
Molecular weight	432.49
Crystal habit/pale	yellow block
Crystal dimensions (mm)	0.22x0.16x0.16



Crystal system monoclinic

Space group P2<sub>1</sub>/n

a(Å) 10.3710(10)

b(Å) 12.9260(10)

c(Å) 17.0700(10)

α(°) 90.00

β(°) 94.20

γ(°) 90.00

V(Å<sup>3</sup>) 2282.2 (3)

Z 4

d(g·cm<sup>-3</sup>) 1.259

F000 904

μ(cm<sup>-1</sup>) 0.226

Absorption corrections multi-scan ; 0.9520 min, 0.9648 max

Diffractometer KappaCCD

X-ray source MoKα

λ(Å) 0.71069

Monochromatorgraphite

T (K) 293.0(10)

Scan mode phi and omega scans

Maximum θ 25.68

HKL ranges -12 9 ; -14 15 ; -17 20

Reflections measured 10757

Unique data 4303

Rint 0.0763

Reflections used 2928

Criterion >2sigma(I)

Refinement type Fsqd

Hydrogen atoms mixed

Parameters refined 280

Reflections / parameter 10

wR2 0.1629

R1 0.0565

Weights a, b 0.0978 ; 0.0000

GoF 1.018

difference peak / hole (e Å<sup>-3</sup>) 0.345(0.063) / -0.422(0.063)

Table 2. Atomic Coordinates (A x 10<sup>-4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x 10<sup>-3</sup>) for **III-23**

atom	x	y	z	U(eq)
S(1)	5576(1)	-248(1)	2942(1)	87(1)
P(1)	6477(1)	-517(1)	3942(1)	56(1)
C(1)	7188(2)	412(2)	4545(1)	51(1)
C(2)	7806(2)	100(2)	5276(1)	50(1)
C(3)	7929(2)	-935(2)	5496(1)	52(1)
C(4)	7459(2)	-1799(2)	5080(1)	52(1)
C(5)	6732(2)	-1720(2)	4345(1)	53(1)
C(6)	7202(2)	1504(2)	4267(1)	50(1)
C(7)	6072(2)	2024(2)	4027(1)	57(1)
C(8)	6112(3)	3029(2)	3760(1)	63(1)
C(9)	7277(3)	3522(2)	3711(1)	67(1)
C(10)	8410(3)	3009(2)	3935(1)	65(1)
C(11)	8375(2)	2012(2)	4218(1)	56(1)
C(12)	8349(2)	891(2)	5839(1)	50(1)
C(13)	9628(2)	852(2)	6136(1)	60(1)
C(14)	10118(3)	1596(2)	6657(2)	71(1)
C(15)	9340(3)	2377(2)	6899(2)	71(1)
C(16)	8068(3)	2417(2)	6617(2)	70(1)
C(17)	7569(2)	1682(2)	6097(1)	59(1)
C(18)	7771(2)	5441(1)	5311(2)	53(1)
C(19)	8228(2)	-3648(2)	5015(2)	53(1)
C(20)	8528(3)	-4583(2)	5375(2)	73(1)
C(21)	8409(3)	-4707(2)	6168(2)	76(1)
C(22)	7961(3)	-3903(2)	6595(2)	73(1)
C(23)	7633(2)	-2977(2)	6239(1)	60(1)
C(24)	6115(2)	-2632(2)	3928(1)	52(1)
C(25)	6317(3)	-2850(2)	3146(1)	68(1)

C(26) 5740(3) -3700(2) 2779(2) 77(1)

C(27) 4956(3) -4337(2) 3171(2) 69(1)

C(28) 4748(2) -4136(2) 3943(2) 84(1)

C(29) 5320(2) -3295(2) 4309(1) 56(1)

U(eq) is defined as 1/3 the trace of the Uij tensor.

Table 3. Bond lengths (Å) and angles (deg) for **III-23**

S(1)-P(1) 1.916(1) P(1)-C(5) 1.713(2)

P(1)-C(1) 1.714(2) C(1)-C(2) 1.420(3)

C(1)-C(6) 1.489(3) C(2)-C(3) 1.393(3)

C(2)-C(12) 1.485(3) C(3)-C(4) 1.392(3)

C(4)-C(5) 1.420(3) C(4)-C(18) 1.491(3)

C(5)-C(24) 1.497(3) C(6)-C(7) 1.387(3)

C(6)-C(11) 1.391(3) C(7)-C(8) 1.378(4)

C(8)-C(9) 1.374(4) C(9)-C(10) 1.379(4)

C(10)-C(11) 1.378(3) C(12)-C(13) 1.386(3)

C(12)-C(17) 1.394(3) C(13)-C(14) 1.382(4)

C(14)-C(15) 1.374(4) C(15)-C(16) 1.372(4)

C(16)-C(17) 1.375(4) C(18)-C(19) 1.389(3)

C(18)-C(23) 1.393(3) C(19)-C(20) 1.381(4)

C(20)-C(21) 1.377(4) C(21)-C(22) 1.370(4)

C(22)-C(23) 1.374(4) C(24)-C(25) 1.384(3)

C(24)-C(27) 1.394(3) C(25)-C(26) 1.380(4)

C(26)-C(27) 1.366(4) C(27)-C(28) 1.376(4)

C(28)-C(29) 1.366(3)

C(5)-P(1)-C(1) 110.3(1) C(5)-P(1)-S(1) 125.02(8)

C(1)-P(1)-S(1) 124.6(1) C(2)-C(1)-C(6) 122.3(2)

C(2)-C(1)-P(1) 118.4(2) C(3)-C(2)-C(12) 119.1(2)

C(3)-C(2)-C(1) 122.4(2) C(4)-C(3)-C(2) 117.7(2)

C(1)-C(2)-C(12) 119.9(2) C(3)-C(3)-C(2) 127.7(2)

C(3)-C(4)-C(5) 122.4(2) C(3)-C(4)-C(18) 116.6(2)

C(3)-C(4)-C(18) 121.0(2) C(4)-C(5)-C(24) 123.0(2)

C(4)-C(5)-P(1) 118.5(2) C(24)-C(5)-P(1) 118.4(2)

C(7)-C(6)-C(11) 121.7(2) C(7)-C(6)-C(1) 120.7(2)

C(8)-C(7)-C(6) 119.7(2) C(8)-C(7)-C(1) 120.7(2)

C(9)-C(8)-C(7) 120.3(2) C(10)-C(9)-C(8) 119.7(2)

C(11)-C(10)-C(9) 120.2(2) C(10)-C(11)-C(6) 120.5(2)

C(11)-C(11)-C(17) 118.2(2) C(13)-C(12)-C(2) 121.2(2)

C(17)-C(12)-C(2) 120.5(2) C(14)-C(13)-C(12) 120.5(2)

C(15)-C(14)-C(13) 120.5(3) C(16)-C(15)-C(14) 119.6(2)

C(15)-C(16)-C(17) 120.5(3) C(16)-C(17)-C(12) 120.7(2)

C(19)-C(18)-C(4) 118.0(2) C(19)-C(18)-C(14) 122.5(2)

C(23)-C(18)-C(4) 119.5(2) C(20)-C(19)-C(18) 120.6(2)

C(21)-C(20)-C(19) 120.4(3) C(22)-C(21)-C(20) 119.5(3)

C(21)-C(22)-C(23) 120.6(3) C(22)-C(23)-C(18) 120.9(2)

C(29)-C(24)-C(25) 117.5(2) C(29)-C(24)-C(5) 120.9(2)

C(25)-C(24)-C(5) 121.6(2) C(26)-C(25)-C(24) 120.2(2)

C(27)-C(26)-C(25) 120.8(3) C(26)-C(27)-C(28) 119.7(2)

C(29)-C(28)-C(27) 119.6(2) C(28)-C(29)-C(24) 122.1(2)

Table 4. Anisotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x 10<sup>-3</sup>) for **III-23**

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S(1)	116(1)	74(1)	64(1)	2(1)	-33(1)	-4(1)
P(1)	63(1)	54(1)	50(1)	0(1)	-6(1)	-4(1)
C(1)	47(1)	52(1)	52(1)	-3(1)	2(1)	-1(1)
C(2)	49(1)	53(1)	49(1)	-2(1)	3(1)	2(1)
C(3)	57(1)	51(1)	47(1)	-2(1)	-2(1)	1(1)
C(4)	53(1)	53(1)	51(1)	-1(1)	5(1)	2(1)
C(5)	54(1)	55(1)	48(1)	-4(1)	4(1)	-2(1)
C(6)	57(1)	51(1)	41(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)
C(7)	56(1)	61(2)	53(1)	0(1)	3(1)	1(1)
C(8)	70(2)	60(2)	58(1)	3(1)	-2(1)	9(1)
C(9)	88(2)	54(2)	58(1)	4(1)	4(1)	-1(1)
C(10)	68(2)	60(2)	65(2)	-1(1)	7(1)	-12(1)
C(11)	55(1)	58(1)	54(1)	-3(1)	4(1)	1(1)
C(12)	59(1)	47(1)	43(1)	2(1)	1(1)	-1(1)
C(13)	57(2)	67(2)	54(1)	-9(1)	0(1)	4(1)
C(14)	62(2)	84(2)	66(2)	-7(2)	-6(1)	-11(1)

C(15)	99(2)	59(2)	53(1)	-8(1)	-4(1)	-12(2)
C(16)	91(2)	58(2)	60(2)	-6(1)	3(1)	11(1)
C(17)	62(2)	58(2)	57(1)	-5(1)	-3(1)	8(1)
C(18)	50(1)	49(1)	59(1)	-4(1)	1(1)	-1(1)
C(19)	59(2)	61(2)	69(2)	-10(1)	1(1)	2(1)
C(20)	58(2)	52(2)	106(2)	-14(2)	-5(2)	4(1)
C(21)	67(2)	52(2)	107(2)	14(2)	-17(2)	-5(1)
C(22)	73(2)	71(2)	73(2)	17(2)	-7(1)	-7(1)
C(23)	62(2)	56(1)	62(1)	1(1)	-1(1)	-1(1)
C(24)	54(1)	50(1)	52(1)	-4(1)	1(1)	-1(1)
C(25)	83(2)	67(2)	55(1)	-5(1)	9(1)	-18(1)
C(26)	102(2)	76(2)	54(1)	-11(2)	4(1)	-17(2)
C(27)	80(2)	54(2)	72(2)	-8(1)	-6(1)	-8(1)
C(28)	57(2)	60(2)	75(2)	3(1)	6(1)	-8(1)
C(29)	54(1)	61(2)	54(1)	-4(1)	7(1)	-1(1)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form  
 $2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U(11) + \dots + 2hka^*b^*U(12)]$

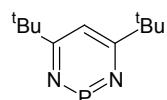
Table 5. Hydrogen Coordinates ( $\text{\AA} \times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **III-23**

atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
H(3)	8379	-1065	5977	63
H(7)	5280	1692	4046	68
H(8)	5346	3375	3612	76
H(9)	7302	4198	3527	80
H(10)	9201	3337	3896	77
H(11)	9443	1675	4377	67
H(13)	10160	321	5983	71
H(14)	10982	1568	6847	86
H(15)	9674	2875	7251	85
H(16)	7539	2945	6779	84
H(17)	6702	1713	5915	71
H(19)	8334	-3567	4483	76
H(20)	8811	-5132	5080	87
H(21)	8631	-5332.0005	6412	91
H(22)	7878	-3984	7130	88
H(23)	7314	-2443	6534	72
H(25)	6844	-2420	2870	82
H(26)	5885	-3841	2359	93
H(27)	4565	-4905	2517	83
H(28)	4222	-4570	4215	77
H(29)	5169	-3164	4830	67

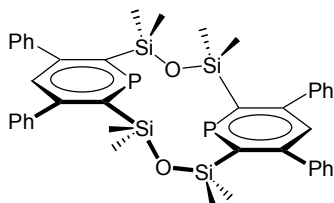




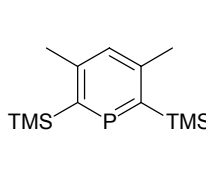
*Autour de la réduction de la phosphinine*



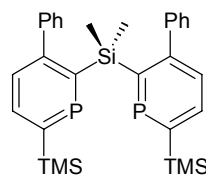
I-1



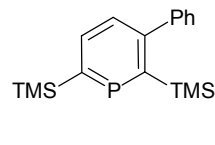
II-1



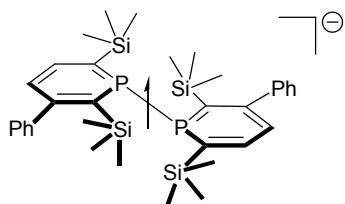
II-2



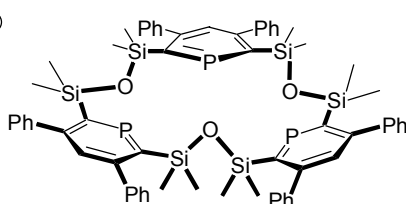
II-3



II-4



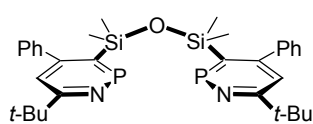
II-5



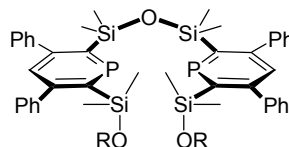
II-6



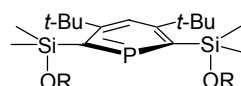
II-7



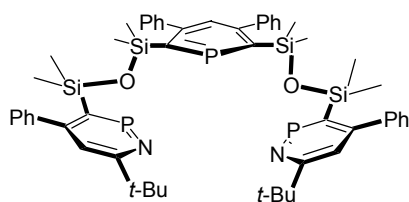
II-8



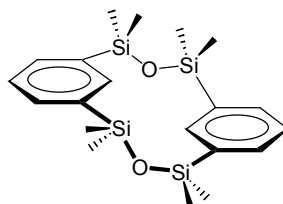
II-9



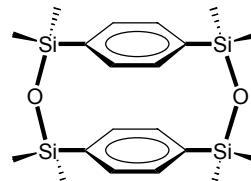
II-10



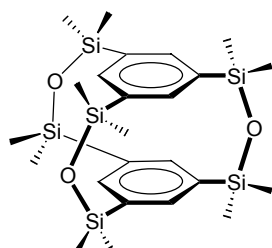
II-11



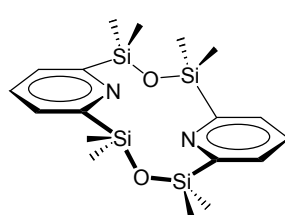
II-12



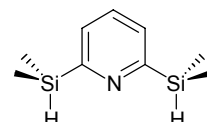
II-13



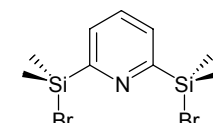
II-14



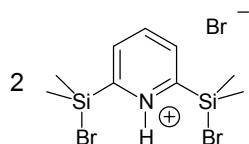
II-15



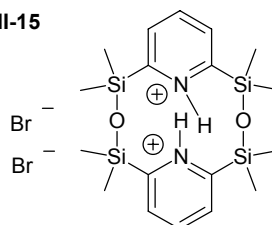
II-16



II-17

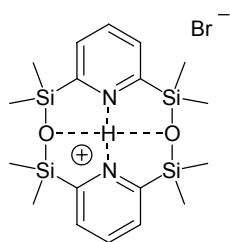


II-18

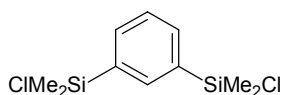


II-19

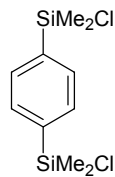
*Autour de la réduction de la phosphinine*



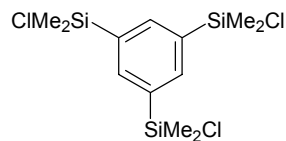
**II-20**



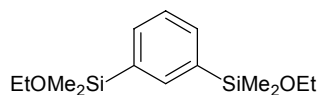
**II-21**



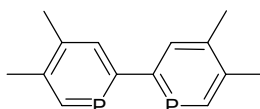
**II-22**



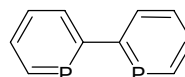
**II-23**



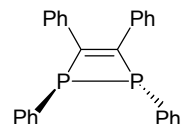
**II-24**



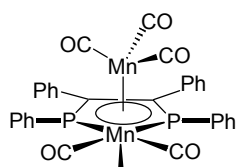
**II-25**



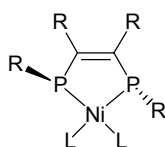
**II-26**



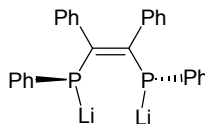
**II-27**



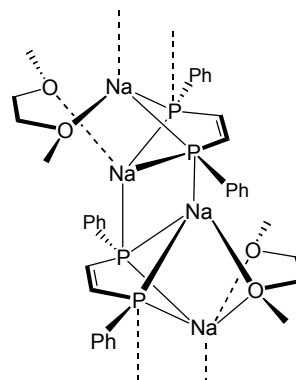
**II-28**



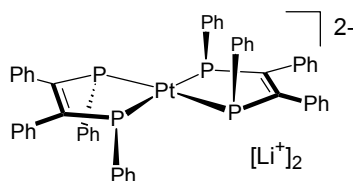
**II-29 :  $L_2 = dppe$**



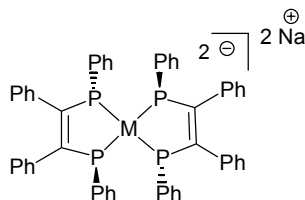
**II-30**



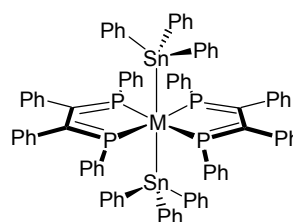
**II-31**



**II-32**

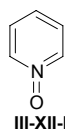
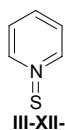
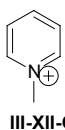
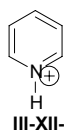
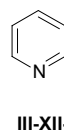
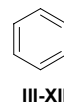
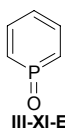
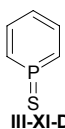
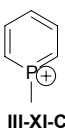
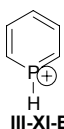
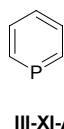
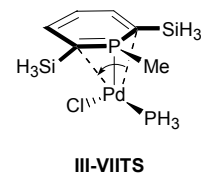
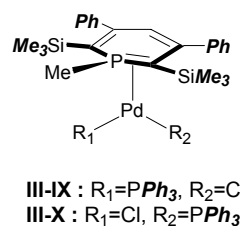
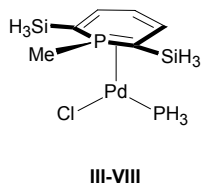
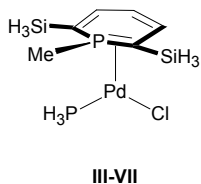
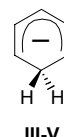
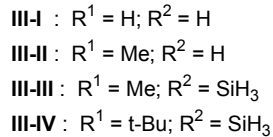
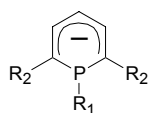
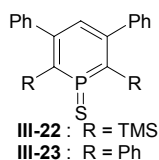
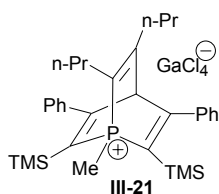
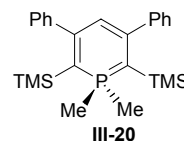
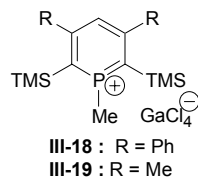
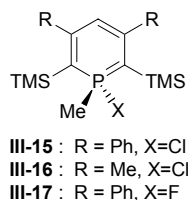
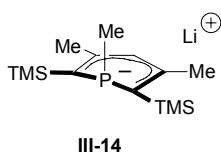
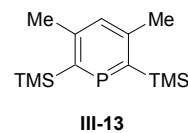
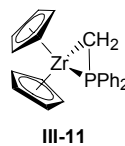
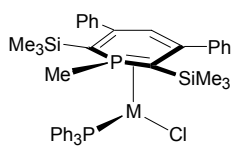
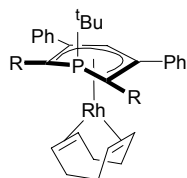
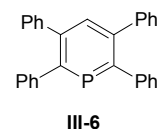
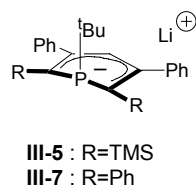
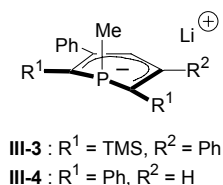
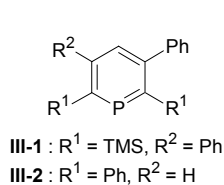


**II-33 :  $M = Ru$   
II-34 :  $M = Fe$**

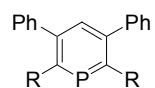


**II-35 :  $M = Ru$   
II-36 :  $M = Fe$**

# Autour de la réduction de la phosphinine



*Autour de la réduction de la phosphinine*



**IV-1** : R = Ph  
**IV-2** : R = H

**IV-3** : HS-C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>

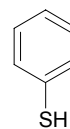
**IV-4** : PMe<sub>3</sub>

**IV-5** : PPh<sub>3</sub>

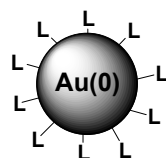
**IV-6** : Ph-S-S-Ph

**IV-7** : Bu-S-S-Bu

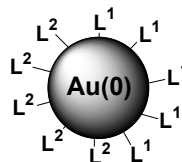
**IV-8** : HS-C<sub>11</sub>H<sub>26</sub>-COOH



**IV-9**



**LNP**



**(L<sup>1</sup>|L<sup>2</sup>)NP**

L = numéro du ligand (pour alléger la notation, on fait tomber le **IV-**)

## **Résumé**

La phosphinine, analogue phosphoré de la pyridine, possède des propriétés pi-acceptrices marquées qui en font un ligand de choix pour la stabilisation de complexes riches en électrons. Cette caractéristique particulière est au cœur du présent travail doctoral. Il a semblé en effet intéressant d'étudier en détail le comportement de la phosphinine vis-à-vis comportement vis-à-vis de la réduction, au sens le plus large du terme, c'est à dire apport d'électrons certes, mais aussi apport d'un groupement fonctionnel lui-même riche, par exemple par attaque nucléophile. Trois axes d'étude ont été retenus : la réduction électronique d'entités phosphinine, l'addition nucléophile sur la phosphinine et l'utilisation de la phosphinine comme ligand pour des nanoparticules d'or. Le premier axe traite de la réduction électronique de la phosphinine et des travaux sur d'autres molécules (phosphoré ou non) qui s'y rapportent. Des espèces comportant des interactions liantes à nombre déficitaire d'électrons sont synthétisées et caractérisées. Puis des complexes riches en électrons de biphosphinines et de diphosphabutadiènes font l'objet d'une étude théorique et synthétique. Dans un second temps, sont présentés les résultats obtenus sur la chimie des anions de phosphinine. Nous avons étudié leur chimie de coordination et isolé des complexes de type  $\eta^5$  ou  $\eta^2$ . Ces anions ont également ouvert l'accès au premier cation phosphininium connu. Enfin, la phosphinine a été utilisée pour la stabilisation de nanoparticules d'or. Les particules ainsi obtenues possèdent des propriétés originales qui ont été exploitées pour fabriquer des capteurs ou pour synthétiser des nanoparticules de type Janus.

**Mots-clefs** : Phosphinine, coordination, catalyse, réduction, aromaticité, spectroscopie RPE, calculs théoriques, nanoparticules d'or.

## **Abstract**

The phosphinine, the phosphorus analog of the pyridine, features strong pi-accepting properties. Thus they are very good ligands for stabilisation of electron rich complexes. This peculiar characteristic is the backbone of the PhD thesis presented here. It seemed indeed interesting to study in details the behaviour of the phosphinine towards reduction in a broad sense, which means electron supply, but also attack with an electron rich group like a nucleophile. Three axes of study have been followed: the electronic reduction of phosphinine containing molecules, the nucleophilic addition on the phosphinine and the use of phosphinine as ligand for gold nanoparticles. The first part of this work deals with phosphinine reduction and related works on other molecules (containing or not phosphorus atoms). Species containing bonding interactions with an incomplete number of electrons were synthesised and characterised. Then, electron rich complexes of biphosphinine and diphosphabutadiene were studied from a theoretical and experimental point of view. Secondly, results obtained on phosphinine anion chemistry are presented. We studied their coordination chemistry and isolated complexes of  $\eta^2$  or  $\eta^5$  type. These anions were also exploited for synthesis of the first phosphininium cation known to date. Eventually, the phosphinine was used for gold nanoparticles stabilisation. Particles thus obtained feature original properties utilised for sensing application or for the synthesis of Janus type nanoparticles.

**Keywords** : Phosphinine, coordination, catalysis, reduction, aromaticity, EPR spectroscopy, theoretical chemistry, gold nanoparticles.